

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

NAIANE PAIVA STOCHERO

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA REFRAATÁRIA COM FIBRA DE AÇO E
SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA DA CASCA DE ARROZ**

Alegrete

2015

NAIANE PAIVA STOCHERO

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA REFRAATÁRIA COM FIBRA DE AÇO E
SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Durlo Tier

Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

Alegrete

2015

S863d Stochero, Naiane Paiva
Desenvolvimento de cerâmica refratária com fibra de aço e
sílica residual proveniente da queima da casca do arroz /
Naiane Paiva Stochero.

128 p.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2015.

"Orientação: Marco Antônio Durlo Tier"

1. Cerâmica refratária. 2. Sílica da casca do arroz. 3. Fibras
de aço. I. Título.

NAIANE PAIVA STOCHERO

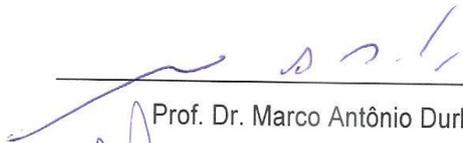
DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA REFRAATÁRIA COM FIBRA DE AÇO E
SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA DA CASCA DE ARROZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais

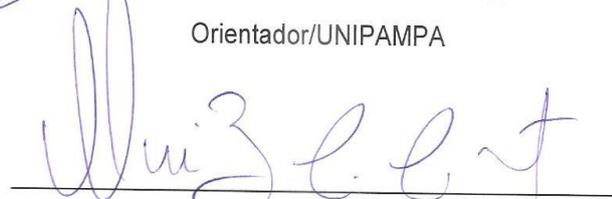
Dissertação defendida e aprovada em: 05 de fevereiro de 2015

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marco Antônio Durlo Tier

Orientador/UNIPAMPA



Prof. Dr. Almir Barros da Silva Santos Neto

Examinador/ UNIPAMPA



Profª Drª Silvia Margonei Mesquita Tamborim

Examinadora/ UFRGS

A Deus, meus pais, Vera e Amauri, e aos meus irmãos Lidiane e Mateus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais uma conquista, por me tornar uma pessoa forte nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Amauri e Vera, agradeço pelo incentivo, carinho e pelo que sou hoje, VOCÊS são minhas maiores fontes motivadores nesta caminhada.

Aos meus irmãos, Lidiane e Mateus, pelos momentos de alegria.

Ao meu grande amigo, e namorado Henrique, pelo carinho e paciência nos momentos de desabafo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marco Durlo Tier e Prof. Dr. Ederli Marangon, pela orientações, apoio, soluções propostas frente aos obstáculos e pela confiança em mim depositada.

Às queridas amigas Silênia e Lilian, pela ajuda nas disciplinas e pelos momentos de distração e alegria.

Aos amigos Priscila, Conrado e Sergio, pela amizade e companheirismo e parceria nos almoços.

Aos colegas do grupo de pesquisa Antônio Petterle, Alessandro e Fabiano, pelos conhecimentos repassados.

Ao Engenheiro Civil Marcelo Oliveira e aos técnicos do laboratório Clayton Primeiro Garcia e Raquel Machado, por todo o conhecimento transmitido na prática de laboratório e ajuda.

Ao Professor Dr. Wladimir Hernandez Flores, pelo auxílio no ensaio de difração de raio X, e na análise dos resultados.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram ao longo do caminho.

À Sílica Verde de Arroz Ltda, pela doação da sílica da casca de arroz.

À COPPE/UFRJ, pela doação das fibras.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, através do Projeto 482225/2011-4.

À FAPERGS, pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos.

A todos os cientistas-filósofos espalhados pelo planeta que continuam a estudar e a crescer. Possam eles nos levar até o infinito, e além.

(H.G.Wells)

RESUMO

O Estado do Rio Grande do Sul apresenta um dos maiores índices de produção de arroz do país, e Alegrete é um dos municípios que lidera esta estatística. A casca de arroz é um dos subprodutos originados do beneficiamento do arroz, e é muito utilizada como fonte de energia térmica para a geração de energia elétrica. Após a queima é gerada a cinza da casca do arroz, rica em sílica. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é diversificar o aproveitamento deste resíduo como matéria-prima alternativa para materiais cerâmicos refratários e agregar valor a este subproduto. Outro objetivo é aumentar as propriedades mecânicas de matrizes frágeis, que possuem uma tendência a falhar por fadiga e choque térmico, limitando a sua aplicabilidade. Foram fabricados materiais cerâmicos refratários com 80% de argila caulim, 20% de sílica da casca de arroz e fibras de aço em teores volumétricos de 3%, 6% e 9%. Realizaram-se ensaios de absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente, resistência à compressão, tração direta, flexão em três pontos, ensaio de choque térmico e análise de microestrutura do material. Com a substituição de argila pela sílica, foram obtidas maior resistência mecânica, e maior tenacidade, possivelmente devido à diminuição da porosidade e pelo aumento do nível de vitrificação. A cerâmica com 9% de fibra obteve o melhor desempenho em relação à ductilidade, em razão do maior grau de deformação do material até o momento de ruptura. As cerâmicas com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram os melhores desempenhos frente ao choque térmico. Na análise da mineralogia do material após a sinterização, observou-se a formação de picos de mulita. Com a substituição da argila pela sílica foram identificados picos de cristobalita.

Palavras-chave: Cerâmica Refratária. Sílica da casca do arroz. Fibras de aço.

ABSTRACT

The State of Rio Grande do Sul presents one of the highest indices of rice production in the Country, and Alegrete is one of the towns that leads this statistics. Rice husk, is one of the byproducts originated from processing of rice, and is very used as thermal energy source to generate electricity. After firing generated rice husk ash, rich in silica. Thus, the aim of this work is to diversify the use of this waste as an alternative raw material for refractory ceramic materials and add value to this byproduct. Another objective is to increase the mechanical properties of brittle matrices that have tendency to fail by fatigue and thermal shock, limiting its applicability. Were manufactured refractory ceramic materials with 80% of kaolin clay, 20% rice husk silica, and steel fibers in volumetric concentrations of 3%, 6% and 9%. Tests about water absorption were done, apparent density, apparent porosity, compressive strength, direct traction, three points flexion, thermal shock test and analysis of the microstructure of the material. Replacing the clay by silica, was obtained greater strength, and greater toughness, possibly due to the decrease of the porosity and increasing the level of vitrifying. The ceramic with 9% fiber obtained the better performance relative for ductility, due to the higher degree of deformation of the material until the moment of rupture. The ceramic with 3% fiber and 6% fiber showed better performance front thermal shock. In mineralogical analysis of the material showed the formation of mullite peaks. With substituting the clay by silica cristobalite peak was identified.

Keywords: Refractory ceramic. Rice husk silica. Steel fiber

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Micrografia eletrônica de varredura da mulita	26
Figura 2 - Diagrama de fases para o sistema sílica e alumina	27
Figura 3 - Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência de empacotamento.....	31
Figura 4 - Mecanismos de compactação.....	33
Figura 5 - Difratoograma de raio X da sílica obtida a 700° C	39
Figura 6 - Curvas típicas de Tensão de Tração x Deformação para ausência, baixo e alto volume de fibras	42
Figura 7 - Compósitos reforçados com fibras.....	43
Figura 8 - Argila caulim.....	45
Figura 9 - Sílica da casca do arroz (SCA)	47
Figura 10 - Fibras de aço	48
Figura 11 - Curva Granulométrica da SCA e da argila caulim.....	49
Figura 12 - Difrátômetro de raios X	50
Figura 13 - Etapa de Mistura das matérias-primas.....	52
Figura 14 - Preenchimento das cavidades do molde	52
Figura 15 - Visão geral da prensa EMIC com a forma de prensagem.....	54
Figura 16 - Sequência da montagem da forma de prensagem	55
Figura 17 - Preenchimento das extremidades da forma.....	56
Figura 18 - Extração dos corpos de prova.....	57
Figura 19 - Procedimento realizado após a extração dos corpos de prova.....	58
Figura 20 - Câmara climática	59
Figura 21 - Estufa.....	60
Figura 22 – Visão geral da Mufla.....	61
Figura 23 - Posição dos corpos de prova na Mufla	61
Figura 24 - Rampa de aquecimento durante a queima	62
Figura 25 - Equipamentos utilizados para ensaio de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.....	65
Figura 26 - Instrumentação do ensaio de resistência à compressão	68
Figura 27 - Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de compressão.....	68
Figura 28 - Etapas do capeamento	69
Figura 29 - Equipamento para ensaio de resistência à flexão em três pontos	70

Figura 30 - Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de flexão.....	71
Figura 31 – Amostras metalizadas com ouro	72
Figura 32 - Acessório de fixação do corpo de prova à garra pneumática	73
Figura 33 - Sistema de colagem das amostras	73
Figura 34 - Strain gage colado no corpo de prova	74
Figura 35 - Instrumentação do ensaio de resistência à tração direta	74
Figura 36 - Etapas do ensaio de resistência ao choque térmico	76
Figura 37 - Espectro de difração de raio X da SCA	77
Figura 38 - Espectro das difrações de raios X antes da queima	78
Figura 39 - Espectro das difrações de raios X após a queima	80
Figura 40 - Resultados de porosidade aparente e absorção de água.....	83
Figura 41 - Resultados de densidade de massa aparente	83
Figura 42 - Resultados da variação de massa e retração linear após a queima.....	84
Figura 43 - Retração linear entre as cerâmicas após a queima	85
Figura 44 - Resultados de: (a) Retração linear (%); (b) variação de massa (%) durante os 7 primeiros dias	86
Figura 45 - Resistência média à compressão	87
Figura 46 - Curvas típicas obtidas no ensaio de compressão	88
Figura 47 - Imagem dos corpos de prova após a ruptura à compressão	89
Figura 48 - Resistência média à tração direta.....	90
Figura 49 - Curvas típicas obtidas no ensaio de tração direta.....	91
Figura 50 - Curva típica: Tensão x Deformação e Tensão x Abertura de fissura obtida no ensaio de tração direta	93
Figura 51 - Forma de fratura típica dos corpos de prova ensaiados à tração direta	93
Figura 52 - Resistência à tração na flexão em três pontos.....	94
Figura 53 - Curvas típicas obtidas do ensaio de flexão em três pontos	95
Figura 54 - Forma de fratura dos corpos de prova ensaiados à flexão	97
Figura 55 - Casos típicos de fissuramento e ruptura das amostras de argila caulim e referência	99
Figura 56 - Casos típicos de fissuramento e ruptura das amostras de 3% de fibra, 6% de fibra e 9% de fibra	100
Figura 57 - Micrografia em MEV com magnificação de 50x	101
Figura 58 - Micrografia em MEV com magnificação de 500x	102

Figura 59 - Micrografia em MEV com magnificação de 1000x	104
Figura 60 - Micrografia em MEV com magnificação de 2000x	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação NBR 10237 de cerâmicas refratárias quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes.....	24
Tabela 2 - Classificação de alguns materiais refratários segundo a NBR 10237 quanto à composição química.....	25
Tabela 3 - Transformações da sílica em função da temperatura	28
Tabela 4 - Principais transformações ocorridas durante a sinterização	35
Tabela 5 - Percentual de cinzas geradas por resíduos agrícolas.....	36
Tabela 6 - Histórico de estudos sobre a utilização da CCA.....	38
Tabela 7 - Composição química da argila caulim.....	46
Tabela 8 - Composição química da SCA.....	47
Tabela 9 - Características da fibra de aço.....	48
Tabela 10 - Nomenclatura das cerâmicas refratárias.....	51
Tabela 11 - Peso de cada formulação para preenchimento de cada molde da forma de prensagem	53
Tabela 12 - Resultados de absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente, retração linear e variação de massa.....	82
Tabela 13 - Redução da retração linear e variação de massa de água nas amostras com fibras	84
Tabela 14 - Resultados da resistência à compressão.....	87
Tabela 15 - Resultados médios da tenacidade à compressão	89
Tabela 16 - Resultados médios da resistência à tração direta	91
Tabela 17 - Resultados médios da tenacidade à tração direta e módulo de elasticidade	92
Tabela 18 - Resultados da resistência à tração na flexão em três pontos	94
Tabela 19 - Resultados médios da tenacidade à flexão.....	96
Tabela 20 - Resultados do ensaio de choque térmico	98

LISTA DE ABREVIATURAS

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

CaO - Óxido de cálcio

Fe_2O_3 - Óxido de ferro

K_2O - Óxido de potássio

MgO - Óxido de Magnésio

Na_2O - Óxido de sódio

P_2O_5 - Óxido de fósforo

SiO_2 - Óxido de silício

TiO_2 - Óxido de Titânio

t - Tonelada

LISTA DE SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CA - Casca do Arroz
- CCA - Cinza da Casca do Arroz
- COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
- IDEA - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
- IRGA - Instituto Rio Grandense de Arroz
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- FUSE - Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional
- LVDT - Transformador Diferencial Variável Linear
- MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
- PUCRS- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
- SCA - Sílica da casca do arroz
- UNISINOS - Universidade do Vale do Rio dos Sinos

LISTA DE SÍMBOLOS

μm - Micrômetro

β - Beta

α - Alfa

AA - Absorção de água

Pu - Peso do corpo de prova saturado

Ps - Peso do corpo de prova seco

Pi - Peso do corpo de prova imerso em água

PA - Porosidade aparente

D.M.A - Densidade de Massa Aparente

v.a - Volume aparente

R.L - Retração Linear

V.M - Variação da massa

Co - Comprimento inicial

Cf - Comprimento final

σ_c - Resistência à compressão à temperatura ambiente

σ_f - Resistência à flexão em três pontos

P- Carga

A - Área

L- Distância

a - Largura do corpo de prova

h - Altura

T - Tenacidade

b - Largura da seção transversal da Amostra

r.c.t - Resistência ao choque térmico

A - Número do ciclo onde surgiu a primeira trinca

B - Número do ciclo onde ocorreu a ruptura total do corpo de prova

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos	21
1.2 Estrutura do trabalho.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Cerâmica Refratária	23
2.2 Matéria-prima empregada na fabricação de cerâmica refratária.....	29
2.3 Produção de Cerâmica Refratária.....	30
2.3.1 Dosagem e Mistura	30
2.3.2 Métodos de Conformação	32
2.3.3 Secagem.....	34
2.3.4 Sinterização	35
2.4 Matérias-primas alternativas para utilização na cerâmica refratária	35
2.4.1 Cinza da casca do arroz	36
2.4.2 Fibras de aço.....	40
2.5 Considerações finais da revisão	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Matérias-primas	45
3.1.1 Argila caulim.....	45
3.1.2 Sílica da casca do arroz	46
3.1.3 Fibra de aço	48
3.2 Caracterização das matérias-primas	49
3.2.1 Granulometria das matérias-primas	49
3.2.2 Difração de Raios X das matérias-primas	50
3.3 Produção das cerâmicas refratárias	50
3.3.1 Preparação das matérias-primas.....	51
3.3.2 Prensagem dos corpos de prova.....	53
3.3.3 Compactação da Mistura.....	56
3.3.4 Extração dos corpos de prova.....	57
3.3.5 Secagem e Sinterização.....	58

3.4 Ensaio nas cerâmicas refratárias.....	63
3.5 Ensaio físico nas cerâmicas refratárias	63
3.5.1 Absorção de água	63
3.5.2 Porosidade Aparente.....	64
3.5.3 Densidade de massa aparente	64
3.5.4 Determinação das variações dimensionais	66
3.6 Ensaio mecânico e termomecânico nas cerâmicas refratárias	67
3.6.1 Resistência à compressão	67
3.6.2 Resistência à tração na flexão em três pontos.....	69
3.6.3 Resistência à tração direta	72
3.6.4 Tenacidade.....	75
3.6.5 Resistência ao choque térmico	75
4 RESULTADOS.....	77
4.1 Caracterização das matérias-primas.....	77
4.1.1 Difração de raio X	77
4.2 Ensaio físico nas cerâmicas refratárias	82
4.2.1 Absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente e variações dimensionais	82
4.3 Ensaio mecânico e termomecânico nas cerâmicas refratárias	86
4.3.1 Resistência à compressão	86
4.3.2 Resistência à tração direta	90
4.3.3 Resistência à tração na flexão em três pontos.....	94
4.3.4 Resistência ao choque térmico	97
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	100
5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	108
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
6.1 Conclusões.....	111
6.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXOS	122

1 INTRODUÇÃO

O Estado do Rio Grande do Sul tem uma elevada produção de arroz, com uma participação de aproximadamente 50% na safra de 2014/2015 em relação aos demais estados do Brasil. Os municípios que lideram esta produção, conforme dados do IRGA (2014), estão localizados na fronteira oeste e no sul do estado, sendo eles: Uruguaiana (879.307 t), Itaqui (712.678 t), Santa Vitória do Palmar (571.700 t), Alegrete (477.677 t) e São Borja (402.644 t).

Dessa produção, 23% correspondem à casca de arroz (CA), um resíduo que possui alto poder calorífico, aproximadamente 16720 KJ/Kg, apresentando alto potencial como fonte alternativa de calor. Em razão disso, muitas indústrias de beneficiamento utilizam a CA como fonte de energia para a secagem do próprio cereal (DELLA, et al. 2005). Além disso, o vapor gerado após sua queima em caldeiras pode ser empregado para a geração de eletricidade, tornando as indústrias autossuficientes e até exportadoras do excedente de energia.

Como resultado do aproveitamento da casca do arroz, tem-se também a geração de um novo resíduo, a cinza da casca do arroz (CCA), que segundo Pouey (2006) corresponde a 20% do volume da casca.

Apesar das grandes possibilidades de utilização da CCA, Della et al. (2001) relatam que muitas indústrias ainda a descartam em solos ou aterros. Conforme Santos (2001), se esta cinza for depositada em grandes volumes, o solo não consegue absorvê-la e, conseqüentemente, ocorre a perda da biodiversidade.

Além disso, Folleto et al. (2005) afirmam que a cinza contém alto teor de sílica (>92%), o que a torna um resíduo de elevado potencial econômico, considerando sua grande aplicabilidade em vários ramos industriais, como eletrônica, construção civil, indústria química, cerâmicas, entre outros.

A sílica Verde do Arroz Ltda do grupo Pilecco Nobre, localizada em Alegrete/RS, é uma das indústrias que utilizam a casca de arroz como biomassa para geração de energia elétrica com queima controlada e que já obtêm sucesso na comercialização da sílica com uso para adição em concretos.

Apesar dos avanços do uso da sílica em concretos e argamassas, existe a necessidade de diversificar sua utilização em diferentes materiais. Vale ressaltar que Sobrosa (2014) realizou uma pesquisa na área de cerâmica refratária, analisando o efeito da substituição parcial da argila pela sílica da casca do arroz em percentuais de 5%, 10% e 20%, e observou que, conforme aumentava-se a substituição de argila por CCA, era obtido um melhor empacotamento da mistura e conseqüentemente uma melhora nas propriedades mecânicas do material.

Por outro lado, as amostras com 20% de sílica apresentavam menor resistência ao choque térmico. Em razão disso, pretende-se melhorar esta propriedade através da adição de fibras de aço.

Os estudos a respeito da adição de fibras metálicas em matrizes frágeis não são recentes. Aveston (1971) e colaboradores relatam que a adição de fibras de aço em compósitos de matriz cerâmica aumenta a confiabilidade do material, pois este reforço tem a capacidade de amplificar a tenacidade do material, limitando a propagação de trincas e, conseqüentemente, melhorando a resistência do material.

Pesquisas mais recentes também afirmam que as fibras metálicas melhoram as propriedades mecânicas e termomecânicas de matrizes frágeis, como é o caso de: Cailleux et al. (2002 e 2005), Marangon (2006 e 2011), Oziurt et al. (2007), Velasco (2008), Almeida (2009), Pemberton et al. (2011), Medeiros (2012) e Rambo (2012).

Dessa forma, este trabalho propõe a combinação de sílica e fibra de aço em cerâmica refratária, na expectativa de conferir melhores propriedades mecânicas e termomecânicas no material e agregar valor à sílica residual.

Como matéria-prima foram utilizados a argila caulim, adquirida da empresa Helager Indústria e Comércio Ltda, a sílica da casca do arroz (91% de pureza) cedida pela Sílica Verde do Arroz Ltda, e fibras de aço doadas pela COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Avaliar o uso de fibras de aço e sílica proveniente da queima da casca de arroz para a fabricação de materiais cerâmicos refratários, buscando melhorar as suas propriedades mecânicas e termomecânicas e agregar valor à sílica residual proveniente da queima da casca de arroz.

Objetivos específicos

(i) Fabricar materiais cerâmicos com 80% de argila caulim e 20% de sílica da casca do arroz e com substituição da mistura por fibras de aço em teores volumétricos de 3%, 6% e 9%;

(ii) Avaliar o comportamento mecânico e termomecânico das amostras;

(iii) Analisar as transformações mineralógicas e microestruturais ocorridas nos materiais investigados;

(iiii) Definir a composição ótima em termos de resistência mecânica e refratariedade.

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em sete capítulos, organizados da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução: apresenta a importância da pesquisa, justificando a escolha do tema e objetivos propostos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: inclui um estudo sobre a cerâmica refratária, processos de produção da cerâmica – mistura e dosagem, método de conformação, secagem e sinterização; matéria-prima principal e matérias-primas alternativas – sílica e fibra de aço.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: descreve as matérias-primas, a metodologia empregada na produção da cerâmica refratária, bem como apresenta os ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos que foram realizados.

Capítulo 4 - Resultados: são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Capítulo 5 - Discussão dos Resultados: são discutidos os principais resultados obtidos a partir dos diversos testes experimentais.

Capítulo 6 - Considerações Finais: apresenta as conclusões gerais do trabalho e sugestões para futuras pesquisas.

O trabalho é finalizado com a apresentação das Referências Bibliográficas e os Anexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordadas as pesquisas científicas realizadas em cerâmicas refratárias, suas propriedades, matéria-prima empregada e seus métodos de produção. Além disso, é apresentado o potencial de aplicação da cinza da casca do arroz e fibras de aço, como matérias-primas alternativas em cerâmica refratária.

2.1 Cerâmica Refratária

A cerâmica é uma combinação de elementos metálicos e não metálicos, com ligações atômicas de natureza predominantemente iônica e alguma fração covalente. Como consequência ocorre atração mútua entre os íons negativos e positivos, conferindo, assim, elevada dureza e fragilidade para os materiais cerâmicos.

A cerâmica refratária representa um segmento de destacada importância, pois todos os processos industriais que necessitam de materiais com excelentes propriedades térmicas e outras mais específicas, como resistência à corrosão, abrasão e choque térmico, dependem diretamente dos refratários (GOGOTSI, 2003; KANEL et al., 2009; MATCHINE, 2012; SU et al. 2014).

Conforme Callister (2008) e Schmitt et al. (2002), os refratários são materiais que possuem a capacidade de suportar temperaturas elevadas sem se fundir ou se decompor e a capacidade de permanecerem não reativos e inertes, quando expostos a ambientes severos.

De acordo com o campo de aplicação são necessárias diferentes propriedades para os refratários. Segundo Li et al. (2014) estas podem ser desenvolvidas de acordo com a natureza das matérias-primas e o processo utilizado. Por isso, Sadik et al. (2014) classificaram os materiais refratários de acordo com os seguintes critérios: composição química (ácido, básico, neutro e especial), método de fabricação (fusão ou sinterização), aplicação (conformado ou não conformado) e porosidade (poroso e denso).

Em relação à classe química e mineralógica dos constituintes, a norma NBR 10237 (2001) classifica os refratários em quatro grupos: ácidos, básicos, neutros e especiais, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação de materiais refratários quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes

Grupo	Classe
Ácidos	Silicosos ou de sílica
	Silicoaluminosos ou de sílica-alumina
Básicos	Magnesianos ou de Magnésia
	Magnésiano-cromíticos ou de magnésia-cromita
	Cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
	Dolomíticos ou de dolomita
	De magnésia-carbono
Neutros	Aluminosos ou de alumina
	De alumina-carbono
	De alumina-carbeto-carbono, de silício carbono
	Aluminosos cromíticos ou de alumina cromita
	Cromíticos ou de cromita
	De carbono e grafiticos ou de cromita
Especiais	De carbeto de silício
	De cordierita
	De mulita

Fonte: NBR 10237, 2001

Os refratários ácidos são formados principalmente por sílica, resistem a temperaturas de aproximadamente 1700° C e são resistentes a escórias ricas em sílica, mas possuem baixa resistência a escórias básicas. São utilizados geralmente em fornos para a fabricação de aço e vidro (CALLISTER, 2008; PABST et al., 2014).

Por outro lado, a presença de sílica nos refratários básicos é prejudicial ao desempenho em altas temperaturas. Os mais comuns são os tijolos de magnésia, fabricados pela queima da magnésia ou periclásio. Esses refratários são resistentes a escórias básicas (CALLISTER, 2008).

Refratários neutros possuem um comportamento neutro em relação à reação química e são fabricados com matérias-primas ricas em óxido de alumínio e cromo.

Os refratários especiais são relativamente caros, pois incluem os óxidos de elevada pureza, como a magnesita, alumina, sílica, berília, zircônia, mulita, além de outros compostos a base de carbetos. Esses materiais, como o carbetto de silício (SiC), têm sido aplicados para fabricar elementos de aquecimento, como os cadinhos (CALLISTER, 2008).

A NBR 10237 classifica os refratários segundo a composição química, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de alguns materiais refratários segundo a composição química

Tipo	Classe/Características				
Silicosos	SL-1	SL-2	SL-3	-	-
	(%SiO ₂)	(%SiO ₂)	(%SiO ₂)	-	-
	65-84,99	85-92,99	mín. 93	-	-
Silicoaluminosos	SA-4	SA-3	SA-2	SA-1	-
	(%Al ₂ O ₃)	-			
	22-27, 99	28-33, 99	34-39, 99	40-45, 99	-
Magnesianos	MG-85	MG-90	MG-95	MG-98	-
	(% MgO)	(% MgO)	(% MgO)	(% MgO)	-
	81-85, 99	86-90, 99	91-95, 99	mín. 96	-
Magnésia-cromita	MC-60	MC-70	MC-80	-	-
	(% MgO)	(% MgO)	(% MgO)	(% MgO)	-
	55-64, 99	65-74, 99	75-80, 99	-	-
Cromomagnesianos	CM-40	CM-50	-	-	-
	(% MgO)	(% MgO)	-	-	-
	35-44, 99	45-54, 99	-	-	-
Dolomíticos	DL-30	DL-40	DL-50	-	-
	(% MgO)	(% MgO)	(% MgO)	-	-
	25-34, 99	35-44, 99	mín.45	-	-
Aluminosos	AL-50	AL-60	AL-70	AL-80	AL-90
	(%Al ₂ O ₃)				
	49-55, 99	56-65, 99	66-75, 99	76-85, 99	mín.86
Cromíticos	CR-30	CR-40	CR-50	-	-
	(%Cr ₂ O ₃)	(%Cr ₂ O ₃)	(%Cr ₂ O ₃)	-	-
	25-34, 99	35-44, 99	mín.45	-	-

Fonte: Adaptado de NBR 10237

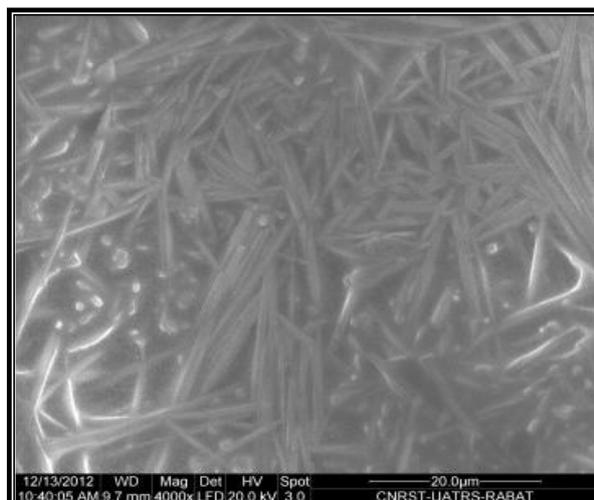
Em função do teor de óxidos presentes nas matérias-primas delimitadas para este estudo, serão aprofundadas as características dos refratários silicoaluminosos e silicosos.

Os refratários silicoaluminosos são materiais que têm uma maior demanda, pois são relativamente baratos quando comparados a outros tijolos refratários especiais e sua fabricação envolve a síntese de mulita. Devido a este último atributo, os refratários de sílica-alumina podem ser utilizados em diversas aplicações, como revestimento para fornos em laboratório, isolamento térmico e indústrias relacionadas com a fabricação de produtos que envolvam altas temperaturas (SCHNEIDER, et al., 2008; PANDOLFELLI et al., 2010b; SADIK et al., 2014).

Schacht (2004) define a mulita como um aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), correspondendo a 71,6% de Al_2O_3 e 28,4% de SiO_2 . É obtida artificialmente a partir de sílica e alumina, argila e alumina, entre outros; seja por fusão da mistura em forno elétrico (mulita eletrofundida), ou pela reação em estado sólido (sinterização).

Vieira et al. (2007) afirmam que a mulita possui excelente resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica e boa estabilidade química, o que indica o alto potencial em diversas indústrias. A Figura 1 mostra uma microestrutura homogênea e rica em mulita, claramente identificada pela sua forma de agulha fina.

Figura 1 - Micrografia eletrônica de varredura da mulita



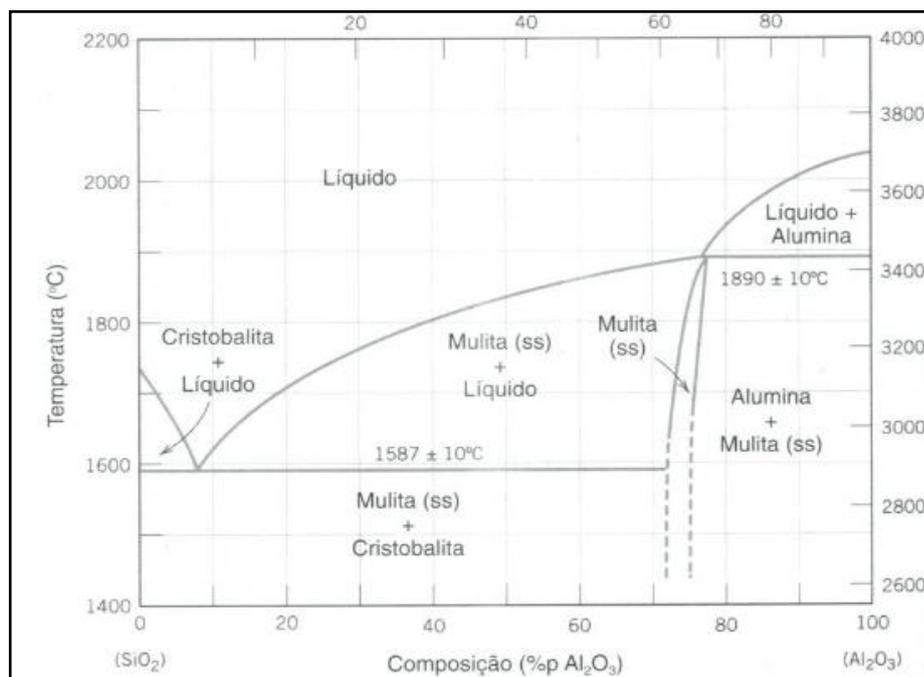
Fonte: Sadik et al., 2014

Chen et al. (2000) estudaram a obtenção de mulita pela reação de sinterização de caulinita e alumina, e observaram que a alumina permanece inerte até a temperatura de 1200° C. Já, entre 1300° C a 1500° C, a quantidade de mulita aumenta rapidamente pela diminuição da quantidade de alumina. Além disso, não foi constatado um aumento na quantidade de mulita, após a temperatura de 1500° C.

O diagrama de fases para o sistema sílica-alumina (Figura 2) indica a larga faixa de proporções nas quais a sílica e a alumina podem ser combinadas.

É possível observar que concentrações altas de alumina têm uma influência positiva sobre o desempenho desses materiais refratários. Observa-se que adições de Al_2O_3 aumentam a temperatura máxima de emprego, o que significa que líquido somente aparece em temperaturas superiores a 1890° C.

Figura 2 - Diagrama de fases para o sistema sílica e alumina



Fonte: Callister, 2008

Em relação aos refratários silicosos, as principais fases cristalinas presentes na sílica são: quartzo, cristobalita e tridimita. Quartzo é a forma mais comum da sílica e também a estrutura mais densa (2.65 g/cm³) do que as outras formas: tridimita (2.26 g/cm³) e cristobalita (2.32 g/cm³).

As fases cristobalita e tridimita são formadas pelo aquecimento a altas temperaturas. O quartzo é estável abaixo de 870° C, acima desta temperatura ocorre a transformação em tridimita. A transição de tridimita em cristobalita ocorre em 1470° C, sendo a cristobalita estável até 1705° C. Acima desta temperatura a sílica encontra-se no seu estado amorfo. A Tabela 3 apresenta um resumo dessas transformações (PAGLIARI, et al. 2013)

Tabela 3 – Transformações da sílica em função da temperatura

Temperatura (°C)	Transformações
573	α –quartzo \rightarrow β -quartzo
870	quartzo \leftrightarrow tridimita
1470	tridimita \leftrightarrow cristobalita
1705	β –cristobalita \rightarrow sílica amorfa

Fonte: Adaptado de Pagliari et al. 2013

As fases α , de baixa temperatura, são normalmente menos densas que as fases β . Por isso, na transição de uma estrutura menos densa (α) para estrutura mais densa (β) ocorre uma brusca mudança de volume, e isso acontece na transformação das fases α para β em 573° C. Dessa forma, quantidades excessivas de quartzo são prejudiciais ao refratário (BRITO, 2005).

Pabst et al. (2014) afirmam que a tridimita e a cristobalita são as fases mais importantes em tijolos de sílica. Devido à baixa densidade dessas fases, os refratários de sílica são resistentes à deformação a temperaturas elevadas, permitindo que sejam utilizados em temperaturas próximas à temperatura de fusão. Em razão disso, são empregados principalmente na fabricação de fornos de coque e de vidro.

2.2 Matéria-prima empregada na fabricação de cerâmica refratária

A principal matéria-prima empregada na fabricação de produtos cerâmicos são as argilas, material abundante em todas as regiões brasileiras. As argilas são definidas como um produto natural, terroso, constituídas por componentes de grãos muito finos, entre os quais se destacam os minerais argilosos (DONDI et al. 2014).

Os argilo-minerais compreendem uma grande família de minerais, que podem ser classificados em diversos grupos. Os principais grupos são fundamentalmente formados por silicatos hidratados de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), classificados em: caulinitas, ilitas e montmorilonitas. As caulinitas são mais refratárias, pois são quase isentas de óxidos e hidróxidos de ferro e por isso exibem uma maior alvura, ao contrário das montmorilonitas. Este último grupo exibe uma plasticidade maior em função das partículas serem mais finas que as demais. As ilitas apresentam características intermediárias (MURRAY, 2001; NJOYA, 2012)

A caulinita é o argilomineral mais abundante na natureza. A fórmula química dessa unidade é $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, e a sua estrutura é formada por duas camadas, ou folhas, uma de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, e outra de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Os ânions do plano intermediário consistem em íons O^{2-} da camada de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ bem como de íons OH^- que fazem parte da camada de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Os cristais de caulinita são formados pelo empilhamento de várias dessas camadas, de forma quase hexagonal e tipicamente da ordem de 1 μm . (CALLISTER, 2008).

Segundo Melchiades et al. (1997) as argilas de granulometria muito fina apresentam boa plasticidade, mas precisam de uma considerável quantidade de água para desenvolver completamente esta plasticidade. Ou seja, há grande quantidade de partículas coloidais e, por isso, a superfície específica das lamelas é muito alta. Devido a isto e ao arranjo das partículas em uma argila, a tensão superficial dos filmes da água no sentido da atração molecular é bastante alta e assim a água não encontra facilidade para transitar nos poros, o que confere uma baixa permeabilidade.

De acordo com Allegretta et al. (2014), as argilas plásticas, denominadas industrialmente por “argilas gordas”, por possuírem granulometria muito fina ($\leq 2 \mu\text{m}$), apresentam dificuldades no processamento. Para facilitar o processo de fabricação, são introduzidas outras argilas denominadas “argilas magras”, que apresentam um maior teor de impurezas (areias, micas, óxido de ferro e outros), reduzindo a plasticidade.

As argilas magras, também chamados de desplastificantes, reduzem as contrações sofridas pela massa, tanto nos processos de secagem como de queima. (RIBEIRO et al., 2004; ALLEGRETTA, et al. 2014).

Como visto, a granulometria é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e que domina muita de suas propriedades.

2.3 Produção de Cerâmica Refratária

A produção da cerâmica refratária está dividida em quatro etapas: dosagem e mistura, conformação, secagem e sinterização.

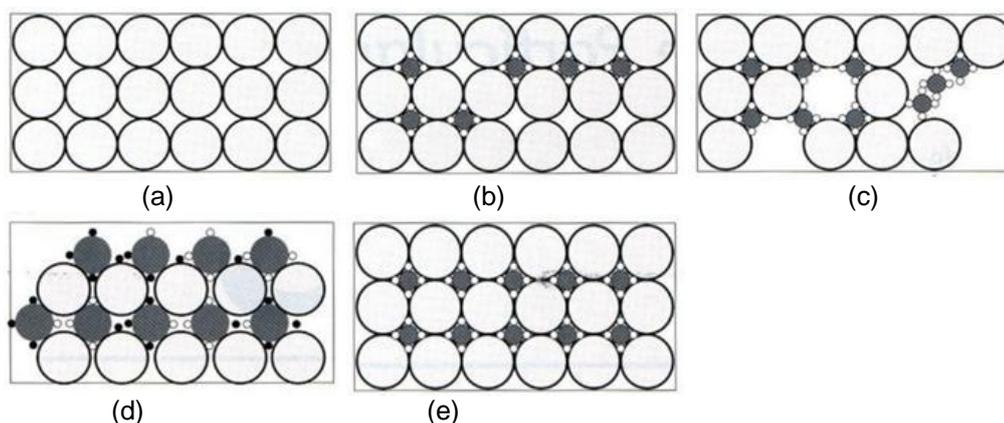
2.3.1 Dosagem e Mistura

Na etapa de dosagem e mistura das matérias-primas, alguns fatores, como empacotamento das partículas, bem como a granulometria e sua porosidade, podem influenciar nas propriedades mecânicas e termomecânicas do material (RIBEIRO et al., 2010).

Os materiais podem ter a resistência mecânica melhorada, através do empacotamento correto das partículas. A proporção e a granulometria adequadas da matéria-prima permitem que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Dessa forma, é possível obter corpos mais densos e com maior resistência mecânica. Porém, quando é desejado obter materiais com baixa condutividade térmica, o empacotamento com baixa densidade é necessário (SOBROSA, 2014 apud OLIVEIRA et al., 2000).

A eficiência do empacotamento de partículas também é influenciada pela distribuição granulométrica, que pode ser contínua ou descontínua, quando a distribuição de tamanhos apresenta intervalos com ausência de determinados tamanhos de partículas. A Figura 3 ilustra a eficiência do empacotamento das partículas.

Figura 3 – Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) deficiência de partículas dispersas; (c) deficiência de partículas grandes; (d) distribuição inadequada de tamanhos de partículas; (e) máxima densidade de empacotamento teórica



Fonte: Cieslak et al. (2012) apud Oliveira et al. (2000)

Silva (2011) apud Oliveira et al. (2000) cita outros fatores que afetam o empacotamento das partículas, além da distribuição granulométrica: (i) morfologia: quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição; (ii) porosidade: partículas densas e com menor porosidade proporcionam um empacotamento de máxima densidade do material.

Pandolfelli (2000) destaca que a porosidade é fator determinante para a durabilidade do material, pois está ligada à capacidade do mesmo em não reagir com líquidos e gases, os quais podem causar a degradação do material. Além disso, o aumento da porosidade promove a diminuição da resistência mecânica, da refratariedade sob carga, e da resistência à penetração por escória no material.

De acordo com Callister (2008), a porosidade tem um efeito negativo sobre a resistência das cerâmicas, pois os poros atuam como concentradores de tensão.

Duarte (2005) descreve que existem duas classificações para a porosidade no material: porosidade aberta e porosidade fechada. A porosidade aberta é constituída de poros conectados com a superfície, ou seja, são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura. Estes são mais prejudiciais à resistência mecânica, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais, tais como os poros.

Por outro lado, os poros que não são conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Os poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização.

2.3.2 Métodos de Conformação

A etapa de conformação é a operação de dar a forma ao material. De acordo com a norma NBR 10237 (2001), os materiais refratários podem ser conformados pelos seguintes métodos: prensagem, extrusão, moldagem manual, por colagem, vertimento, vibração e eletrofundidos.

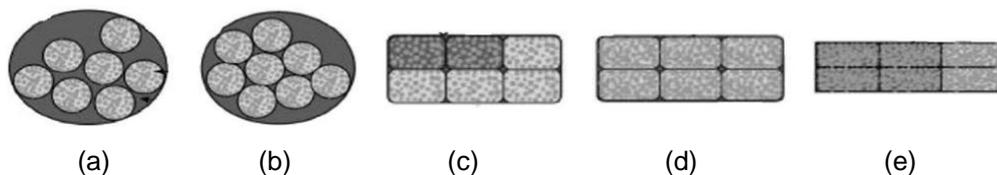
Os principais métodos são de extrusão e prensagem. A extrusão consiste na passagem forçada de uma massa cerâmica por uma boquilha ou saída com determinado formato. A plasticidade, em particular, é um dos parâmetros fundamentais para obter sucesso na extrusão do material. Caso a plasticidade seja insuficiente, a pasta cerâmica encontra dificuldades na conformação e também pode originar defeitos na peça conformada (RIBEIRO et al. 2005).

O trabalho de Sobrosa (2014) mostra que a escolha do método de conformação depende da característica da matéria-prima. De acordo com sua pesquisa, o método de extrusão não permitiu quantidades superiores a 20% de substituição da argila pela sílica, em função da redução da plasticidade. Outro método de conformação em que a plasticidade não seja tão importante, como, por exemplo, prensagem, pode possibilitar um aumento no percentual de substituição.

A prensagem é considerada por vários autores o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica, devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças e formas variadas, com contração mínima na secagem (AMORÓS, 2000a, Henderson et al. 2000; GU et al. 2006).

Segundo Amorós (2000b), a prensagem é a compressão de um pó cerâmico dentro de uma cavidade por um pistão ou punção, ocorrendo inicialmente a redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e a reordenação dos grânulos. Em seguida, ocorre a redução do volume e tamanho dos espaços intergranulares por deformação plástica associada com o esmagamento de grânulos ocios. Finalmente, a diminuição de volume e tamanho dos poros intragranulares pelo deslizamento e reordenação das partículas, buscando alcançar um empacotamento mais denso. A Figura 4 ilustra os mecanismos de conformação por prensagem de um pó cerâmico.

Figura 4 - Mecanismos de compactação. (a) Preenchimento do molde. (b) Reordenação de grânulos. (c) Deformação e destruição de grânulos. (d) Reordenação das partículas no interior dos grânulos. (e) Máximo empacotamento das partículas em pressões muito altas



Fonte: Adaptado de Amorós (2000b)

Freitas et al. (2009), afirmam que existem variáveis que influenciam no processo de prensagem, por exemplo, a velocidade de aproximação da prensa ao molde, o número de duração dos patamares de aplicação da força de compactação, a velocidade de subida da força de compactação e a força de compactação máxima.

Amorós (2001) cita que o comportamento de compactação da massa depende consideravelmente do teor de umidade, sendo que, para cada pressão de prensagem, existe um teor de umidade da massa que resulta em um valor máximo do grau de avanço da compactação, e, portanto, em uma máxima compacidade da peça.

2.3.3 Secagem

A secagem é realizada para retirar um certo percentual de água que foi adicionado para auxiliar na operação de conformação. Conforme a secagem progride, a separação entre as partículas diminui, e isso é manifestado através da contração.

O processo de secagem pode ser natural (diretamente ao sol) ou artificial. A secagem natural é mais utilizada nas regiões onde o clima é seco e o sol predomina na maior parte do ano, no caso, o Nordeste do Brasil. Visando acelerar a produção, muitas indústrias utilizam a secagem artificial, a qual é realizada em grandes estufas com temperaturas controladas, geralmente com temperatura de 110° C, por 24 horas (DUTRA, 2007).

Para Isaac (2004), a secagem é uma etapa crítica do processamento de refratários devido aos defeitos que são introduzidos no material durante a saída de água contida em sua estrutura, isto é, se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão das moléculas, a superfície irá secar mais rapidamente do que o interior, com grande probabilidade de defeitos como trincas e rachaduras.

Entre as soluções atualmente utilizadas, a diminuição da taxa de evaporação da superfície, para, no máximo, ser igual à taxa de difusão da água, tem mostrado bons resultados. Esta taxa de evaporação pode ser controlada através da temperatura, da umidade e da taxa de escoamento do ar (CARDOSO et al; ISAAC et al; 2004).

Outro defeito bastante pronunciado na etapa de secagem é o encanoamento das peças. Oliveira et al. 2010 relata que, quando uma peça é apoiada sobre uma das faces, este material irá perder água pela parte superior e pelas laterais, mas não pela parte apoiada, este processo promoverá uma retração maior nos cantos, o que causará levantamento dessas áreas.

2.3.4 Sinterização

Após a secagem, em sua grande maioria os produtos cerâmicos precisam ser sinterizados (queimados), a fim de obter as propriedades e microestruturas desejadas, as quais incluem formação de uma massa coerente, redução da área específica total e aumento da resistência.

O processo de queima ocorre em três estágios: (i) pré-sinterização, o qual inclui perda orgânica, eliminação dos gases de decomposição e oxidação do material; (ii) sinterização; e (iii) resfriamento. A Tabela 4 apresenta as principais transformações que ocorrem no material cerâmico quando submetido à sinterização.

Tabela 4 – Principais transformações ocorridas durante a sinterização

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150	Eliminação da água Livre
150-250	Eliminação da água adsorvida
350-650	Eliminação da água estrutural
400-600	Decomposição dos compostos orgânicos

Fonte: Dutra, 2007

Em temperaturas superiores ocorre a formação de fases cristalinas ou fases vítreas. Se a sílica livre reagir com alumina, a fase cristalina formada é a mulita, caso contrário, é formada cristobalita.

2.4 Matérias-primas alternativas para utilização na cerâmica refratária

Até o presente momento, foram estudados na revisão bibliográfica temas como cerâmica refratária, realçando as propriedades importantes desses materiais, sua matéria-prima e os métodos de produção.

Esta seção foca no tema principal do trabalho, que são as pesquisas científicas envolvendo a cinza da casca do arroz e a fibra de aço, e o potencial de aplicação dessas matérias-primas alternativas em cerâmicas refratárias.

2.4.1 Cinza da casca do arroz

A casca do arroz (CA) tem motivado inúmeras pesquisas, devido à sua grande disponibilidade, pois entre os resíduos vegetais é a que produz maior percentual de cinza quando queimada (Tabela 5). Além disso, apresenta na sua composição altas porcentagens de sílica.

Tabela 5 - Percentual de cinzas geradas por resíduos agrícolas

Cereal	Parte da Planta	Cinza (% em peso)
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Cana-de-açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folhas e talo	11
Trigo	Folha	10

Fonte: Bezerra, 2010

Para após a combustão da casca do arroz, a cinza da casca do arroz (CCA) é composta basicamente por dióxido de silício (SiO_2), apresentando pequenos percentuais de óxidos, como: potássio (K_2O), cálcio (CaO), alumina (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), enxofre (SO_3), carbono (CO_2), manganês (MnO), fósforo (P_2O_5) e cloro (Cl) (DELLA et al., 2001; YALÇIN et al. 2001; PRUDÊNCIO JUNIOR et al., 2003).

As pesquisas sobre a utilização da CCA na construção civil não são recentes. O emprego da CCA já era objeto de estudo desde as décadas de 40 e 50, quando diversos autores se dedicaram ao estudo de blocos feitos de uma mistura cimento Portland, cinza e casca do arroz.

Em 1973, Mehta publicou a primeira patente sobre o assunto. Nesse trabalho, investigou o efeito da queima na atividade pozolânica. Em 1978, Mehta e Pirtz estudaram a substituição de cimento Portland por CCA em construções de concreto massa, com baixos consumos de cimento, em proporções de CCA superiores a 30%.

Na década de 90, Mehta (1994) obteve a patente relativa a produtos cimentícios altamente duráveis fabricados com cinzas, com substituições de 5% a 30% de cimento por CCA. O trabalho investigou a resistência à compressão e permeabilidade do material.

Em relação aos estudos sobre CCA no Brasil, Della et al. (2001) realizaram um importante trabalho referente à caracterização da CCA para a fabricação de cerâmica refratária à base de sílica. De acordo com a pesquisa, o alto ponto de fusão aliado à grande disponibilidade e baixo custo da cinza são uma das maiores potencialidades da CCA e indicativos para a fabricação de tijolos refratários em fornos siderúrgicos.

Outro importante trabalho sobre cerâmica refratária foi a recente pesquisa de Sobrosa (2014), que analisou o efeito da substituição parcial da argila pela sílica da casca do arroz em percentuais de 5%, 10% e 20% e observou que, conforme aumentava a substituição de argila por SCA, era obtido um melhor empacotamento da mistura e conseqüentemente uma melhora nas propriedades mecânicas e uma diminuição de absorção de água.

A Tabela 6 apresenta um histórico dos principais trabalhos referentes à utilização da cinza da casca do arroz.

Tabela 6 - Histórico de estudos sobre a utilização da CCA

Ano	Local	Autor (es)	Trabalho(s)
1940 e 1950	-	DIVERSOS	Blocos confeccionadas com cimento Portland, cinza e casca de arroz
1973	Bélgica	METHA	Primeira Patente no Assunto
1978	Índia	METHA E PIRTZ	Substituição de Cimento Portland por CCA em concreto massa
1979	Índia	PRAKASH	Utilização de CCA em trabalhos de alvenaria e fundações
1981	Ásia	COOK	Estudo da fluência e retração de concretos de cimento Portland com a adição de CCA
1986	Índia	JAMES E RAO	Morfologia e características químicas e físicas da CCA
1994	EUA	METHA	Patente relativa a produtos altamente duráveis com cinzas, com o emprego de 5 a 30% de CCA substituindo o cimento
1995	Brasil	ISAIA	Efeito de misturas binárias e ternárias de Pozolanas em Concreto de Alto Desempenho
2001	Espanha	PAYA	Determinação da sílica amorfa na CCA por um rápido método Analítico
2001	Brasil	DELLA KUHN HOTZA	Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica
2003	Brasil	PRUDENCIO, SANTOS E DAFICO	Revisão sobre CCA, incluindo processos de queima e tratamentos realizados para a obtenção de sílica da casca de arroz
2005	Brasil	ISAIA	Cinza de casca de arroz in: Concreto, Ensino, Pesquisa e Realizações
2006	Brasil	POUEY	Beneficiamento da Cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolanico
2008	Brasil	METHA E MONTEIRO	Cinza de casca de arroz in: Concreto, Microestrutura, Propriedades e Materiais
2011	Brasil	Bezerra, et al.	Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento
2013	Brasil	TRINDADE	Corrosão acelerada por imersão modificada (ensaio CAIM) de estruturas de concreto armado contendo cinza da casca do arroz e água na mandioca brava
2014	Brasil	SOBROSA	Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição de sílica residual proveniente da queima da casca de arroz

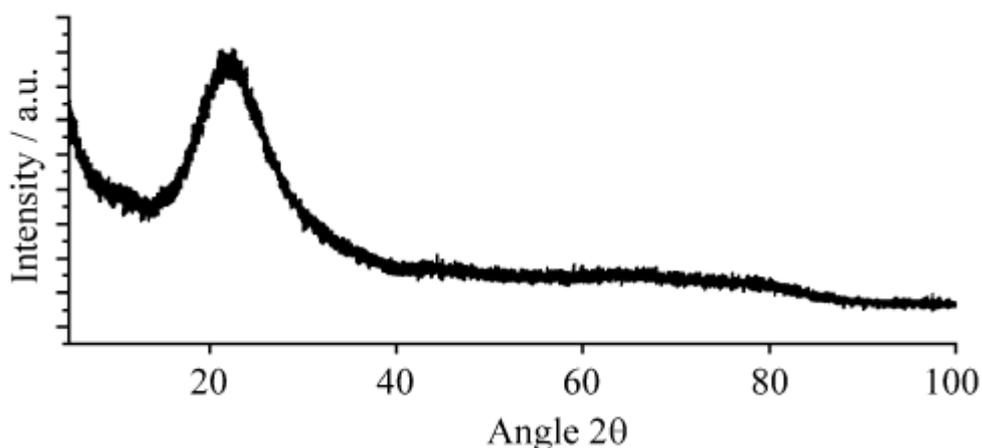
Fonte: Adaptado de Silva, 2009

Tendo em vista o grande número de relatos de pesquisas sobre o uso da CCA, fica evidente a viabilidade do seu aproveitamento. Porém, Folleto et al. (2005) afirmam que a cinza só terá valor econômico se tiver propriedades adequadas, que são mensuradas pela alta superfície específica, tamanho e pureza de partícula.

As cinzas podem apresentar formas estruturais variáveis como: estrutura amorfa, estrutura cristalina ou estrutura amorfa-cristalina, dependendo do tipo de queima (fornalhas, a céu aberto ou leito fluidizado), temperatura e tempo aplicado no processo de combustão. Segundo Cordeiro (2006), a sílica no estado amorfo é obtida através da queima controlada, com temperatura inferior a 800° C, obtendo dessa forma uma alta reatividade. Quando queimada a temperaturas mais elevadas, observa-se o surgimento de fases cristalinas na estrutura morfológica, diminuindo a reatividade com outros componentes, sendo inviável para utilização em materiais de construção civil.

O difratograma de raios X (Figura 5) apresenta um pico na região entre 20 e 40 graus que está relacionado ao estado amorfo da CCA, como reportado na literatura (Souza et al., 1999; Souza et al., 2000; Della et al., 2001; Yalçın et al., 2001; Liou, 2004).

Figura 5 - Difratograma de raios X da sílica obtida a 700° C



Fonte: Souza et al., 2000.

Segundo Folleto et al. (2005), em função da coloração da cinza é possível ter-se uma avaliação prévia das condições de queima empregadas no processo. A cinza branca é formada a temperaturas maiores e é quase totalmente composta de sílica e praticamente isenta de carbono; já a cinza preta é formada a temperaturas baixas, contendo uma boa quantidade de material orgânico e carbono.

2.4.2 Fibras de aço

A fibra de aço é um material reforço que tem grande aplicação em matrizes frágeis, como, por exemplo, cerâmica, vidro e cimento. Aveston et al. (1971) foram os primeiros a analisar o mecanismo de redução da fragilidade da cerâmica pelo reforço de fibra, e perceberam que as fibras atuam como um obstáculo ao desenvolvimento de fissuras.

Segundo Cailleux et al. (2002), a incorporação de fibras de aço em compósitos de matriz cerâmica tem como principal efeito atuar como ponte de transferência de tensões, a fim de limitar sua propagação e aumentar a resistência do material. Cailleux et al. (2005) relataram que, para que ocorra a fratura de compósitos com fibras de aço, é necessário o emprego de tensões muito elevadas.

Pemberton (2011) e colaboradores destacam que já houve várias tentativas de introduzir partículas ou constituintes em camadas na cerâmica, mas o resultado mais eficaz em termos de aumento da ductilidade foi através da incorporação de fibras metálicas.

Pasa (2007) descreve que existem quatro categorias de fibras que são usadas como reforço, fibras de aço, de vidro, fibras sintéticas e as fibras naturais. Segundo Pandolfelli et al. (2005), as fibras metálicas são muito empregadas na indústria de refratários, como reforço mecânico tanto à temperatura ambiente como em altas temperaturas.

Como visto, as fibras de aço podem mostrar-se muito eficientes, porém estas melhorias são dependentes do tipo, do volume de fibra adicionado, das características físicas e mecânicas e do arranjo espacial das fibras utilizadas (RAMBO, 2012).

Um dos principais fatores relacionados à geometria da fibra, que influencia o desempenho do material, é o fator de forma, ou relação de aspecto (relação entre comprimento e o diâmetro equivalente das fibras). Quanto maior o fator de forma, maior será a tenacidade medida (BENTUR e MINDESS 2007).

Conforme Medeiros (2012) as fibras metálicas têm, usualmente, comprimentos entre 19 e 50 mm e diâmetros entre 0,25 e 0,75 mm.

Pinto Góis (2010) recomenda a utilização de fibras cujo comprimento seja igual ou superior ao dobro da dimensão máxima característica do agregado utilizado, isto é, deve haver uma compatibilidade dimensional entre os agregados e fibras, de modo que estas interceptem com maior frequência a fissura que ocorre no compósito.

Mehta (2008) e colaboradores ressaltam que a adição de qualquer tipo de fibra a uma matriz frágil reduz a trabalhabilidade, e esta redução é influenciada normalmente por fibras longas e com maior relação de aspecto. Segundo os autores, se o fator de forma for maior que 100, será muito difícil obter uma mistura uniforme. Por outro lado, o uso de fibras curtas tem, como grande benefício, a melhora da trabalhabilidade em relação às fibras longas.

Garcez (2005) registra que, quanto maior o número de fibras, maior é o desempenho, pois maior será o número de fibras que interceptará cada microfissura, evitando assim a propagação das mesmas. Na Figura 6, é possível perceber que, quando são utilizados teores altos de fibra, maior é o controle da abertura das fissuras no estágio pós-fissuração.

Figura 6 - Curvas típicas de Tensão de Tração X Deformação para ausência, baixo e alto volume de fibras

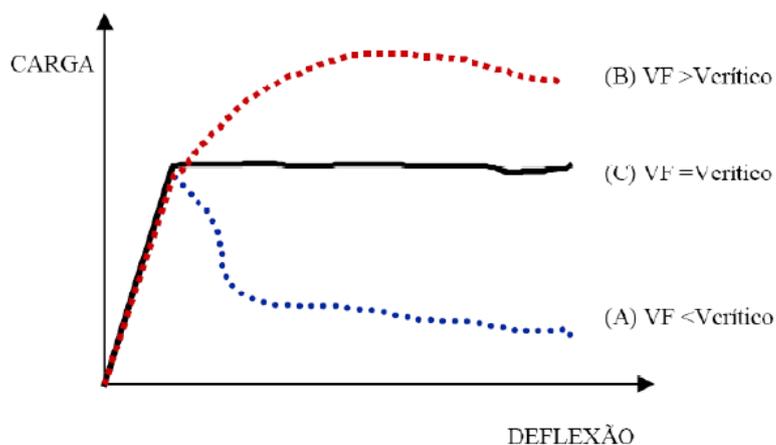


Fonte: Bentur e Mindess, 2007

Pasa (2007) afirma que as fibras de aço devem ser adicionadas em 1% em volume. Outros autores sugerem percentuais de 1,5% a 4% em volume (GAVA, 2006).

Pinto Góis (2010) relata que existe um volume crítico de fibras. Conforme a Figura 7, quando o volume de fibras está abaixo do volume crítico, significa que, no momento em que haja a ruptura da matriz, ocorre necessariamente uma queda na carga que o material tem capacidade de suportar, enquanto que um volume de fibras igual ao volume crítico significa que o teor de fibras mantém a mesma capacidade de carga a partir da ruptura da matriz. Na adição de fibras acima do volume crítico, o compósito continua aceitando níveis de carregamentos crescentes, mesmo após a ruptura da matriz.

Figura 7 - Compósitos reforçados com fibras em teores: (A) abaixo, (B) acima e (C) igual ao volume crítico de fibras



Fonte: Pinto Góis, 2010.

Aveston et al. (1971) focalizaram a determinação do volume crítico de fibras, porém a sua proposta centraliza um compósito ideal, com fibras contínuas e alinhadas na direção do esforço principal.

Rambo (2012) estudou a influência da hibridização do reforço fibroso nas características mecânicas de concretos autoadensáveis reforçados com dois tipos de fibras de aço (lisa e com ganchos nas extremidades) e com diferentes frações volumétricas. Foi possível verificar que a utilização do reforço fibroso nas frações volumétricas de 1,0% e 1,5% acarretou acréscimos aos valores de tração direta, tanto para a tensão de primeira fissura, quanto para a tensão última e módulo de elasticidade.

Rambo (2012) também analisou a resistência à tração direta variando a taxa de deformação, reportando que o concreto sem hibridização com 1,5% de teor volumétrico de fibras teve um acréscimo na capacidade de absorção de energia e no desempenho mecânico.

Medeiros (2012) propôs a adição de fibras em concreto refratário para aplicação em fluência livre. Constatou-se que, com adições acima de 6% em massa de fibras, ocorre significativa perda na trabalhabilidade.

Almeida (2009) investigou a influência do reforço fibroso para o desenvolvimento de refratários com maior vida útil. Foram adicionadas frações volumétricas de fibras de aço de 0,60, 1,20 e 1,80%. Observou-se que, nos ensaios de choque térmico, as aberturas de fissura aumentaram conforme o número de ciclos, sendo as larguras médias das fissuras, respectivamente, 67, 20 e 11% menores do que as do concreto sem fibra. Após dez ciclos, as respectivas reduções foram 56%, 20% e 20%, e, depois de vinte ciclos de variação de temperatura, as reduções foram de 43%, 15% e 16%, respectivamente.

Existem muitas aplicações em que a durabilidade do material é requerida. Dentre estas aplicações, Almeida (2009) relata a indústria petroquímica, que vem utilizando fibras de aço inoxidável como reforço em misturas de concreto refratário para revestir alguns elementos constituídos de aço carbono, pois este último não possui a capacidade de resistir a altas temperaturas sem perder as suas características. Dessa forma, o desenvolvimento de refratários com uma vida útil maximizada tem a vantagem de diminuir a necessidade de fazer reparos e a interrupção da indústria.

2.5 Considerações finais da revisão

Nesta revisão bibliográfica observou-se a grande disponibilidade da cinza da casca do arroz e uma nova forma de reaproveitamento deste resíduo como matéria-prima alternativa para a produção de cerâmica refratária. Além disso, estudou-se que a adição de fibras de aço em compósitos de matriz frágil aumenta consideravelmente a tenacidade do material tanto à temperatura ambiente, como em altas temperaturas, como foi descrito por vários autores.

Dessa forma, esta pesquisa pretende determinar melhores propriedades mecânicas e termomecânicas em materiais cerâmicos refratários, incorporando ambas as matérias-primas alternativas, sílica e fibra metálica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia que foi empregada na produção da cerâmica refratária, bem como os ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos que foram realizados.

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nesta pesquisa são: argila caulim, sílica da casca do arroz e fibras de aço.

3.1.1 Argila caulim

A argila utilizada foi a argila caulim (Figura 8), originária da região de Vargem Grande do Sul/SP, próxima ao sul de Minas Gerais, fornecida pela empresa Helager Indústria e Comércio Ltda. A escolha deste tipo de argila foi devido à baixa presença de óxido de ferro, o que favorece a refratariedade, podendo ser empregada em materiais refratários.

Figura 8 - Argila caulim



Fonte: Própria Autora

Ao chegar da jazida, a matéria-prima passa por um processo de lavagem para retirada de material orgânico, posteriormente é seca à temperatura de 350° C por um tempo de 12 horas em forno rotativo comum. Após a secagem, passa por um processo de peneiramento, onde as partículas que ficam retidas se destinam à moagem para desaglutinação e retornam ao peneiramento, para posteriormente serem embaladas. A Tabela 7 apresenta a composição da argila caulim utilizada no presente trabalho.

Tabela 7 - Composição química da argila caulim

Elemento	Porcentagem (%)
SiO ₂	57,83
Al ₂ O ₃	27,52
Fe ₂ O ₃	2,25
TiO ₂	0,38
CaO	0,13
MgO	0,36
Na ₂ O	<0,001
K ₂ O	1,87
MnO	<0,01
Perda ao fogo	8,63

Fonte: Helager Indústria e Comércio Ltda.

3.1.2 Sílica da casca do arroz

A sílica da casca do arroz (SCA), conforme a Figura 9 foi doada pela Sílica Verde do Arroz Ltda., produzida pelo processo de combustão da casca de arroz em leito fluidizado com controle de temperatura (abaixo de 780° C), que permite a extração da sílica com estrutura amorfa. A Tabela 8 apresenta a composição da sílica.

Figura 9 – Sílica da casca do arroz (SCA)



Fonte: Própria Autora

Tabela 8 - Composição química da SCA

Elemento	Porcentagem (%)
SiO ₂	91,48
CaO	0,36
MgO	0,32
Fe ₂ O ₃	0,05
Al ₂ O ₃	ND
Na ₂ O	0,04
K ₂ O	1,40
TiO ₂	0,003
MnO	0,32
SO ₃	0,15
P ₂ O ₅	0,45
Perda ao fogo	3,50

Fonte: Sílica Verde do Arroz Ltda.

3.1.3 Fibra de aço

A fibra de aço (Figura 10), com origem da empresa Krampe, foi doada pela COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação da UFRJ.

Figura 10 - Fibras de aço



Fonte: Própria Autora

A Tabela 9 apresenta as características geométricas, bem como a resistência à tração e o ponto de fusão. O Anexo deste trabalho apresenta a descrição completa desta fibra.

Tabela 9 - Características da fibra de aço

Características	Fibra de aço
Comprimento (mm)	6 ± 1
Diâmetro (mm)	$0,16 \pm 0,03$
Fator de Forma (l/d)	37,5
Ponto de Fusão (°C)	1500
Resistência à tração (MPa)	2.200

Fonte: Krampe

3.2 Caracterização das matérias-primas

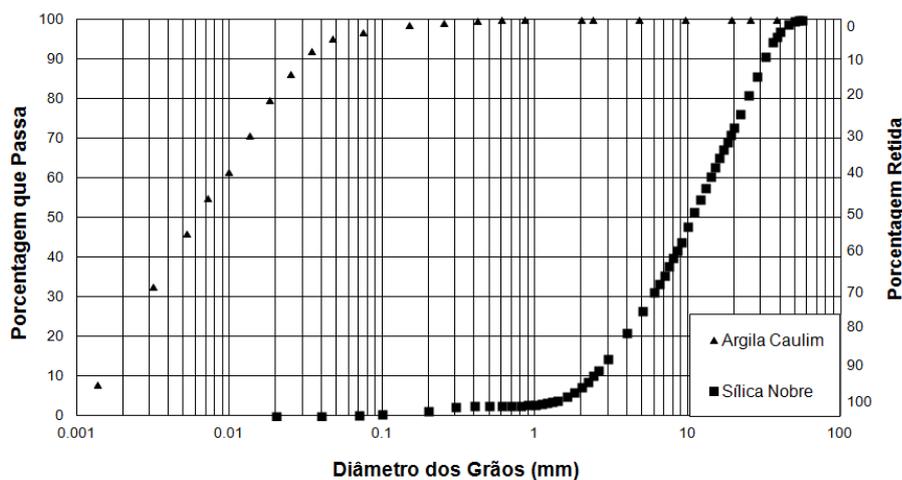
As matérias-primas foram caracterizadas quanto à granulometria e sua mineralogia.

3.2.1 Granulometria das matérias-primas

A granulometria das matérias-primas foi realizada conforme a NBR 7181 (1984). Vale salientar que as matérias-primas empregadas no presente trabalho são do mesmo lote aplicado por Sobrosa (2014).

Observa-se que a sílica apresentou um diâmetro médio das partículas de 13,53 μm , sendo de uma granulometria maior que a argila caulim, a qual apresentou um diâmetro médio de aproximadamente 0,01 μm , conforme pode-se observar na Figura 11. A argila caulim se mostrou bastante fina, com uma composição granulométrica de: 19% de argila, 77% de silte, 3% de areia fina e 1% de areia média. Essa composição granulométrica foi obtida através do ensaio de sedimentação.

Figura 11 – Curva Granulométrica da SCA e da argila caulim



Fonte: Sobrosa, 2014

3.2.2 Difração de Raios X das matérias-primas

O método de difração de raio X foi empregado para a análise da mineralogia da SCA e para análise das misturas antes e após a queima. O equipamento (Figura 12) utilizado foi um Difratorômetro $\theta 2\theta$ marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano, que encontra-se no laboratório de física da Unipampa - Campus Bagé.

Figura 12 - Difratorômetro de raios X



Fonte: Própria Autora

3.3 Produção das cerâmicas refratárias

Foram realizadas cinco formulações de cerâmica refratária. A primeira com argila caulim, a segunda formulação com 80% de argila caulim e 20% de sílica, sendo esta também chamada de mistura de referência. Na terceira, quarta e quinta formulações foram realizadas substituições da mistura pelas fibras de aço em teores volumétricos de 3% 6% e 9%, conforme a Tabela 10. Para cada formulação foram produzidos trinta corpos de prova, totalizando 150 amostras.

Tabela 10 – Nomenclatura das cerâmicas refratárias

Nomenclatura	Cerâmica Refratária
A	100% de argila caulim
R	80% de argila caulim e 20% de sílica
3F	Mistura (R) com substituição de 3 % de fibra de aço
6F	Mistura (R) com substituição de 6 % de fibra de aço
9F	Mistura (R) com substituição de 9 % de fibra de aço

Fonte: Própria Autora

O teor de SCA foi determinado com base na pesquisa realizada por Sobrosa (2014), o qual relata que, a mistura com 20% de SCA apresenta melhor resistência mecânica, devido ao melhor empacotamento.

Em relação aos teores volumétricos de fibras, estes foram definidos a partir da análise dos resultados de Nunes (2014). Esse autor observou que, com 1% de fibra, a cerâmica ainda apresentava-se de modo frágil. Dessa forma, decidiu-se variar o teor volumétrico a partir de 3% de fibra, com o intuito de melhorar a ductilidade do material pela inserção de maior número de fibras.

3.3.1 Preparação das matérias-primas

Nesta etapa as misturas foram preparadas para o preenchimento dos moldes. Primeiramente, as matérias-primas foram misturadas em um saco plástico (Figura 13a) para a completa homogeneização. Em seguida, foram levadas para um misturador do tipo planetário (Figura 13b) para adição de água. Vale salientar que as misturas foram preparadas em relação à porcentagem em volume.

O teor de umidade foi definido através de pré-testes realizados com a adição 10% e 12% de água. Observou-se que o teor de umidade de 12% é o ideal para uma pressão de compactação de 20MPa, pois com 10% de umidade houve uma dificuldade de extrair a peça, que apresentava-se quebradiça.

Figura 13 – Etapa de Mistura das matérias-primas: (a) saco plástico; (b) misturador planetário



(a)



(b)

Fonte: Própria Autora

Após a preparação das misturas e montagem da forma de prensagem, a próxima etapa foi o preenchimento dos moldes, conforme a Figura 14.

Figura 14 – Preenchimento das cavidades do molde



Fonte: Própria Autora

A quantidade de massa requerida para cada molde foi determinada para cada uma das cinco misturas, conforme a Tabela 11, sendo estas estabelecidas para que os corpos de prova apresentassem altura de 20 mm.

Tabela 11 – Peso de cada formulação para preenchimento de cada molde da forma de prensagem

Formulações	Peso (g)
A	180
R	170
3F	185
6F	195
9F	205

Fonte: Própria Autora

3.3.2 Prensagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram moldados por uma prensa macho-fêmea, que possui a capacidade de produzir três amostras a cada prensagem. Cada molde tem dimensão de 150 mm de comprimento, 30 mm de largura e 50 mm de espessura.

Este processo de prensagem, conforme a Figura 15, foi realizado na prensa EMIC, que possui uma capacidade de carga de 200 kN.

Figura 15 – Visão geral da prensa EMIC com a forma de prensagem



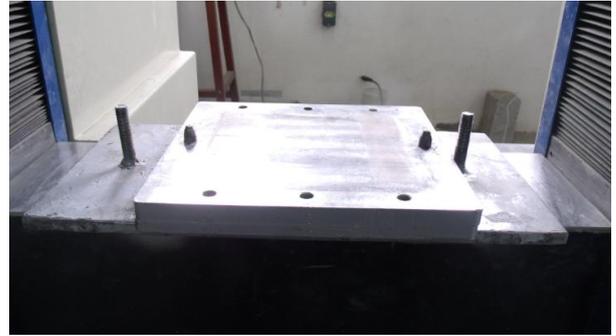
Fonte: Própria Autora

As partes que compõem o molde de prensagem, bem como a sequência de montagem na prensa EMIC podem ser visualizadas na Figura 16.

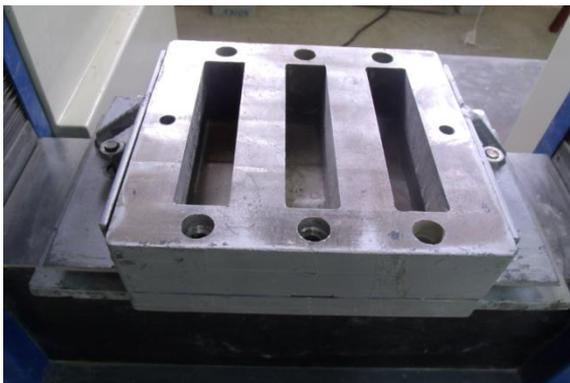
Figura 16 – Sequência da montagem da forma de prensagem: (a) Chapa rosqueada na prensa Emic; (b) Parte inferior da matriz fêmea; (c) Matriz fêmea; (d) Matriz macho



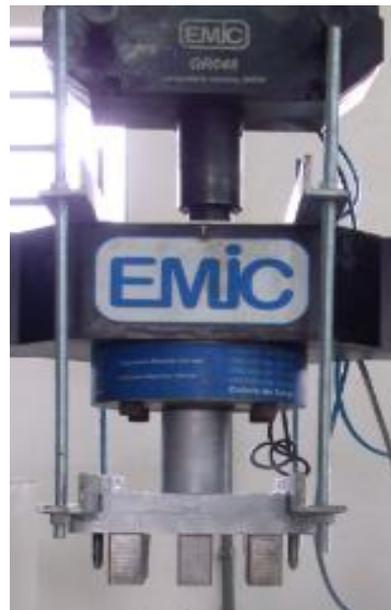
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Própria Autora

3.3.3 Compactação da Mistura

A pressão de compactação foi de 20 MPa, que corresponde a 180 kN para duas cavidades do molde. O preenchimento foi feito nas extremidades dos moldes (Figura 17), para uma melhor distribuição da carga aplicada. A pressão foi determinada em função da capacidade de carga da prensa, que é de 200 kN.

Figura 17 – Preenchimento nas extremidades da forma de prensagem



Fonte: Própria Autora

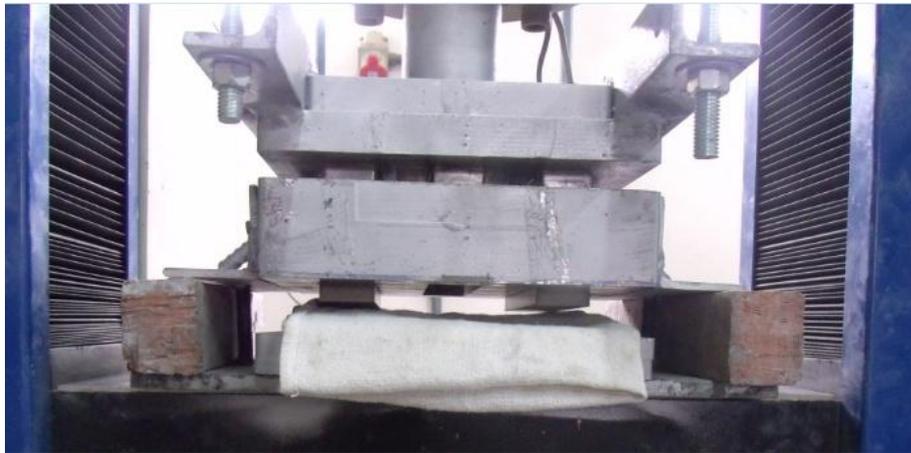
Diversos autores relatam a utilização de diferentes pressões (20 MPa, 25 MPa e 30 MPa) para a compactação de pós de cerâmica, sendo que, através da pressão de compactação de 20 MPa, já é possível obter um material com empacotamento denso, através da diminuição de volume dos poros e pelo deslizamento e reordenação das partículas.

A velocidade adotada na etapa de compactação foi de 0,2 mm/minuto, e este processo era encerrado quando a carga atingia 180 kN ou 30 mm de deslocamento.

3.3.4 Extração dos corpos de prova

Posteriormente à etapa de compactação dos corpos de prova, foi realizada a extração do material, com a ajuda de dois “tacos” de madeira apoiados em ambos os lados da matriz fêmea. Foi aplicada uma pequena carga para facilitar o desmolde das cerâmicas, e além disso foi colocado um pano com o intuito de preservar a peça e amortecer a queda, impedindo o aparecimento de pequenas rachaduras. A Figura 18 ilustra este procedimento.

Figura 18 – Extração dos corpos de prova



Fonte: Própria Autora

Após a extração dos corpos de prova, a matriz macho era retornada, para que fosse possível a prensagem de outras amostras. Importante salientar que nesta etapa foi necessário colocar os parafusos na matriz fêmea, para que a mesma não retornasse junto à matriz macho, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Procedimento realizado após a extração dos corpos de prova



Fonte: Própria Autora

3.3.5 Secagem e Sinterização

Após a prensagem dos corpos de prova, os mesmos foram medidos e pesados e acondicionados dentro de uma câmara climática (Figura 20) para evitar a perda de umidade acelerada, e não causar defeitos e imperfeições como o aparecimento de trincas e rachaduras nas peças.

Figura 20 – Câmara Climática



Fonte: Própria Autora

O processo inicial de secagem foi feito durante 20 dias para eliminar a água de forma lenta e gradual, e assim evitar tensões e defeitos nas peças. Durante esta etapa, os corpos de prova foram pesados e medidos durante os 7 primeiros dias, para controlar a perda de umidade e a retração dos mesmos.

Após a secagem inicial, o material foi colocado em estufa na temperatura de $105 \pm 10^\circ \text{C}$ pelo período de 24 horas, conforme a Figura 21.

Figura 21 – Estufa



Fonte: Própria Autora

Após a secagem, os corpos de prova receberam o tratamento térmico em temperatura de 1300° C. Esta temperatura foi adotada com base na pesquisa realizada por Pereira et al. (2002), que sugerem o uso desta temperatura para se obter menor porosidade e maior módulo de ruptura, assim como elevado grau de multização no material.

A etapa de queima foi realizada em uma mufla da marca INTI, com capacidade de aquecimento até 1350 °C, conforme a Figura 22.

Figura 22 – Visão geral da mufla



Fonte: Própria Autora

Conforme a Figura 23, as amostras foram apoiadas em um tijolo refratário para minimizar possíveis empenamentos.

Figura 23 - Posição dos corpos de prova na mufla

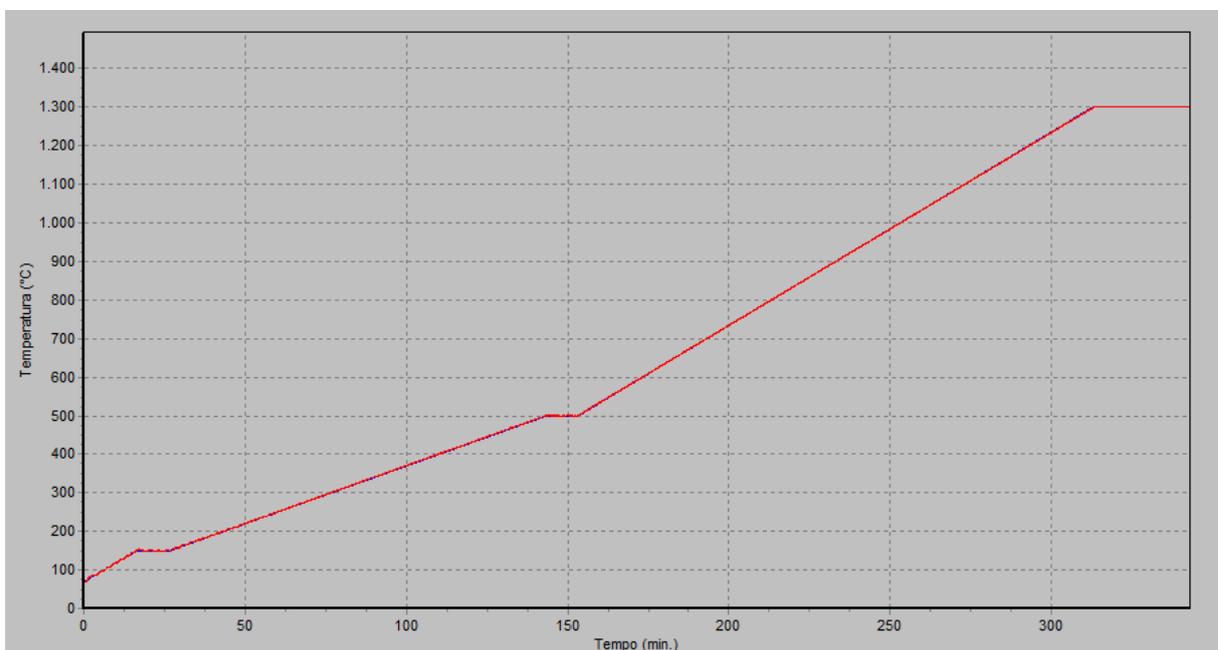


Fonte: Própria Autora

A rampa de aquecimento adotada foi de três patamares, baseado nas pesquisas de Pereira et al. (2002) e Sobrosa (2014). No primeiro patamar a taxa de aquecimento foi de 5° C/min até a temperatura de 150° C, onde permaneceu por 10 minutos para eliminação da umidade superficial. Em seguida, com taxa de aquecimento de 3° C/min até a temperatura de 500° C, onde permaneceu também por 10 minutos para eliminação dos gases originados da combustão e reações do material. Posteriormente, a última taxa de aquecimento foi de 5° C/min até a temperatura de 1300° C, onde permaneceu por 30 minutos. O resfriamento foi realizado no próprio forno após o seu desligamento.

Durante o processo de queima foi constatado que não houve variação da rampa de aquecimento, entre a temperatura programada e a temperatura real no forno. Conforme a Figura 24, pode-se observar a sobreposição da linha vermelha, que ilustra a temperatura real, e a linha azul, a temperatura programada.

Figura 24 - Rampa de aquecimento durante a queima



Fonte: Própria Autora

3.4 Ensaaios nas cerâmicas refratárias

Foram realizados ensaios físicos, ensaios mecânicos e termomecânicos nas cerâmicas refratárias. Sendo que, para cada tipo de análise, foram ensaiados três corpos de prova de cada mistura. Importante salientar que, após os ensaios foi empregado o software *PAST* para análise estatística através do Método Tukey (One-way ANOVA). Essa análise visa, fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre os resultados.

3.5 Ensaaios físicos nas cerâmicas refratárias

Posteriormente à queima das amostras, os corpos de prova foram analisados quanto à absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente, retração linear e variação de massa.

3.5.1 Absorção de água

A capacidade de absorção de água está relacionada com a quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima, de acordo com a equação (1).

$$AA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

AA = Absorção de água (%)

P_u = peso do corpo de prova saturado (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

3.5.2 Porosidade Aparente

O ensaio de porosidade aparente é expressado em porcentagem entre o volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao seu volume total. A equação (2) determina a porosidade aparente.

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

PA = Porosidade aparente (%)

P_u = peso do corpo de prova saturado (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

P_i = peso do corpo de prova imerso em água (g)

3.5.3 Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente foi determinada através da equação (3), que expressa o quociente do peso do corpo de prova seco pelo seu volume aparente.

$$D.M.A = \frac{P_s}{v.a} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

D.M.A = Densidade de Massa aparente (g/cm³)

P_s = Peso do corpo de prova seco (g)

v.a. = Volume aparente (cm³)

Os ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente foram realizados obedecendo à norma NBR 6220 (2011). Foram utilizados um equipamento de banho-maria com termostato digital e balança hidrostática, conforme ilustra a Figura 25.

Figura 25 - Equipamentos utilizados para ensaio de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente: (a) Equipamento de banho-maria; (b) Balança Hidrostática



(a)



(b)

Fonte: Própria Autora

Inicialmente os corpos de prova foram pesados, para, então, realizar a saturação por fervura durante 1 hora. Logo após a fervura os corpos de prova foram resfriados à temperatura ambiente, matendo-os sempre cobertos pela água. Para determinar a massa imersa, a pesagem foi feita suspendendo-se a amostra em uma cesta presa à balança, e em seguida a massa saturada foi determinada, retirando-se o excesso de água da superfície da cerâmica refratária através de um pano úmido.

3.5.4 Determinação das variações dimensionais

Estudaram-se as variações dimensionais ocasionadas pela perda de água existente. Foram investigadas as retrações lineares e a variação da massa, na secagem inicial durante os sete primeiros dias e na etapa de sinterização.

De acordo com o procedimento utilizado por Sobrosa (2014), a retração linear pode ser calculada através da equação (4). As dimensões das cerâmicas foram medidas utilizando um paquímetro digital com resolução de 0,05 mm.

$$RL(\%) = \frac{Co - Cf}{Co} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

RL = Retração Linear (%)

Co = Comprimento inicial (cm)

Cf = Comprimento final (cm)

A variação de massa foi determinada através da equação (5), e foi utilizada uma balança com precisão de 0,01 g.

$$VM(\%) = \frac{Mo - Mf}{Po} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

VM= Variação da massa (%)

Mo = massa inicial (g)

Mf = massa final (g)

3.6 Ensaios mecânicos e termomecânicos nas cerâmicas refratárias

Os ensaios mecânicos foram divididos em resistência à compressão, à tração na flexão em três pontos, e à tração direta. O ensaio termomecânico realizado foi de resistência ao choque térmico.

3.6.1 Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado seguindo as orientações da NBR 6224 (2001). A resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) foi determinada através da equação (6).

$$\sigma_c = \frac{P}{A} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:

σ_c = Resistência à compressão à temperatura ambiente (em MPa)

P = carga atingida no momento da ruptura (em N)

A = Área da seção transversal (em mm²)

Para a realização deste ensaio utilizou-se a prensa EMIC com velocidade de 0,2 mm/min. A Figura 26 apresenta a instrumentação deste ensaio.

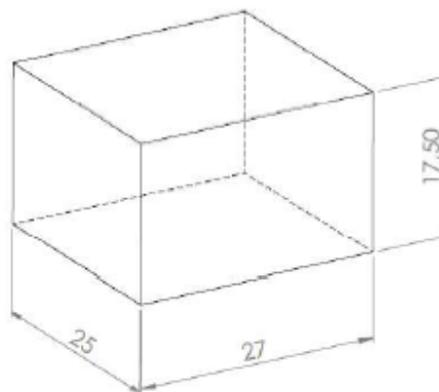
Figura 26 - Instrumentação do ensaio de resistência à compressão



Fonte: Própria Autora

O ensaio foi realizado em triplicata. As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de compressão (mm)



Fonte: Própria Autora

É importante salientar que os corpos de prova foram previamente capeados, com cola Epóxi Sikadur 32, nas duas faces, para o nivelamento da superfície, evitando assim o rompimento da amostra por cisalhamento, causado por eventuais irregularidades na superfície.

A Figura 28 ilustra o procedimento empregado no capeamento.

Figura 28 – Etapas do capeamento: (a) corpos de prova secando; (b) corpos de prova capeados após 24 horas de secagem



(a)



(b)

Fonte: Própria Autora

3.6.2 Resistência à tração na flexão em três pontos

A resistência à tração na flexão foi analisada por testes de flexão em três pontos, seguindo orientações da NBR 5014 (2012) e determinada pela equação (7).

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2ah^2} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

σ_f = Resistência à flexão a três pontos (MPa)

P = Carga atingida no momento da ruptura (N)

L = Distância entre os apoios (mm)

a = Largura do corpo de prova (mm)

h = Altura do corpo de prova (mm)

O ensaio foi realizado utilizando-se uma máquina de ensaio universal marca Shimadzu, com capacidade de carga de 5 kN, conforme a Figura 29.

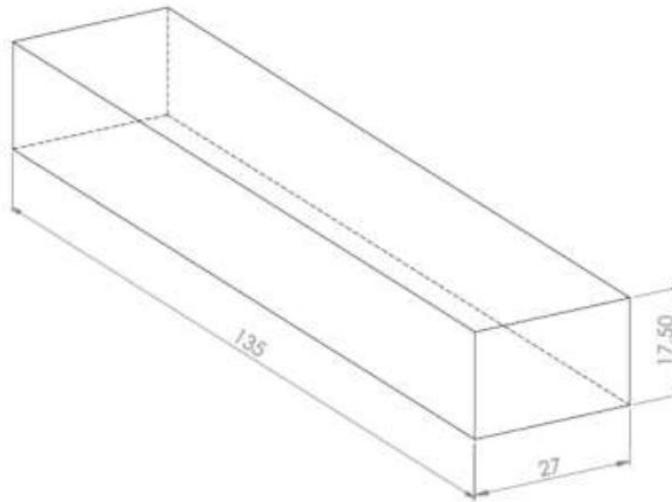
Figura 29 – Equipamento para ensaio de resistência à flexão em três pontos



Fonte: Própria Autora

As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio estão apresentadas na Figura 30. A velocidade adotada foi de 0,15 mm/minuto.

Figura 30 – Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de flexão (mm)



Fonte: Própria Autora

Posteriormente ao ensaio de flexão, as cerâmicas ensaiadas foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) pelo Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IDEA) da PUCRS. O objetivo deste ensaio é analisar a presença de porosidade na microestrutura do material, assim como de análise da superfície do material.

Como essas amostras não são condutoras, foi necessário que a superfície a ser observada fosse recoberta por uma camada de ouro com 80 segundos de exposição, conforme a Figura 31, realizado pelo Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (FUSE) da UNISINOS.

Figura 31 – Amostras metalizadas com ouro



Fonte: Própria Autora

3.6.3 Resistência à tração direta

A resistência à tração direta foi determinada utilizando a metodologia desenvolvida por Marangon (2011) em concreto, pois não existe normativa vigente para ensaio de resistência à tração direta para cerâmica.

Este ensaio foi realizado utilizando-se a prensa EMIC, mesmo equipamento empregado para a prensagem das amostras.

Primeiramente foi adaptado do trabalho de Sobrosa (2014) um acessório, conforme a Figura 32, para prender o corpo de prova na garra pneumática da máquina de ensaio.

Figura 32 - Acessório de fixação do corpo de prova à garra pneumática



Fonte: Própria Autora

Foram confeccionadas placas de aço para conectar as amostras ao sistema rígido. As placas foram coladas na amostra através da resina Époxi Sicadur 32, utilizando um gabarito (Figura 33), com o intuito de assegurar o alinhamento.

Figura 33 – Sistema de colagem das amostras



Fonte: Própria Autora

Os corpos de prova foram instrumentalizados com *Strain Gages* de 30 mm, uniaxial, conforme a Figura 34.

Figura 34 – *Strain gage* colado no corpo de prova



Fonte: Própria Autora

O ensaio foi equipado com LVDT marca HBM modelo WA-10 e sistema de aquisição de dados HBM *spider* para a leitura das aberturas de fissuras em função da carga aplicada. A Figura 35 ilustra o aparato utilizado neste ensaio.

Figura 35 – Instrumentação do ensaio de resistência à tração direta: (a) Visão geral do ensaio; (b) Visão aproximada do corpo de prova



Fonte: Própria Autora

As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio foram as mesmas dos corpos de prova empregados para o ensaio de flexão em três pontos. A velocidade adotada para este ensaio foi de 0,1 mm/min.

3.6.4 Tenacidade

A tenacidade é uma medida de quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar. De acordo com o procedimento empregado por Marangon (2011), a tenacidade pode ser obtida através da equação (8).

$$T = \frac{A}{b \times h} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

A = Área sob a curva

T = Tenacidade até a deformação máxima (KJ/m²)

b = largura da seção transversal da amostra

h = altura da seção transversal da amostra

No presente estudo, foram calculados valores de tenacidade referentes a diversos deslocamentos. Além da tenacidade à compressão, também foram estimadas as tenacidades à tração direta e à flexão em três pontos. Os deslocamentos definidos para o cálculo de tenacidade foram os seguintes:

- Ensaio de compressão: deslocamento de pico (até a ruptura do material) e deslocamento até 3 mm;
- Ensaio de tração direta: deslocamento de pico;
- Ensaio de tração na flexão em três pontos: deslocamento de pico e deslocamento até 2 mm.

3.6.5 Resistência ao choque térmico

Este ensaio foi realizado seguindo as especificações da NBR 13202 (1997). Para o aquecimento dos corpos de prova foi utilizado o mesmo forno adotado na etapa de sinterização. Para cada ciclo, os corpos de prova permaneceram na temperatura de 1200° C por 10 minutos, sendo imediatamente removidos e lançados em um tanque contendo água, onde permaneceram por 5 minutos.

Em seguida, foram removidos e, depois de 5 minutos na temperatura ambiente, foram levados novamente ao forno para um novo ciclo. A Figura 36 ilustra o procedimento realizado.

Figura 36 – Etapas do ensaio de resistência ao choque térmico: (a) Material sendo retirado do forno; (b) Material sendo colocado no tanque de resfriamento com água.



(a)



(b)

Fonte: Própria Autora

A resistência ao choque térmico foi determinada através da equação (9):

$$r.c.t = A/B$$

Eq. (9)

Onde:

A - é o número do ciclo onde surgiu a primeira trinca;

B - é o número do ciclo onde ocorreu a ruptura total do corpo de prova.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos.

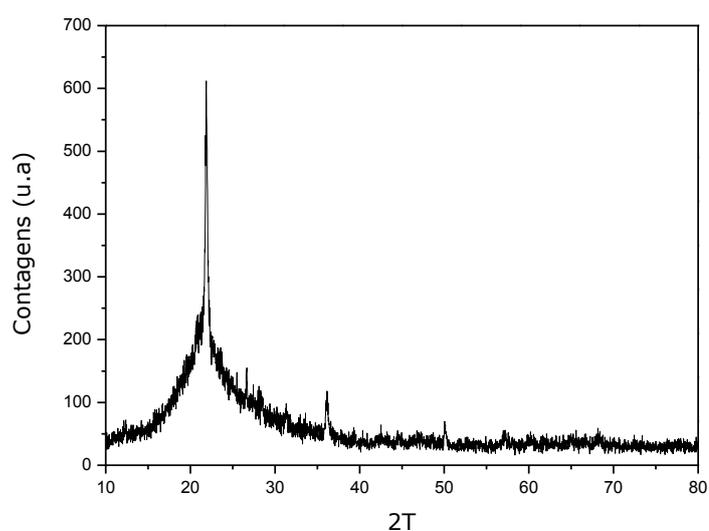
4.1 Caracterização das matérias-primas

Nesta seção são apresentados os resultados da análise mineralógica realizada nas misturas.

4.1.1 Difração de raio X

A Figura 37 apresenta o espectro de difração para a SCA, indicando uma estrutura predominantemente amorfa.

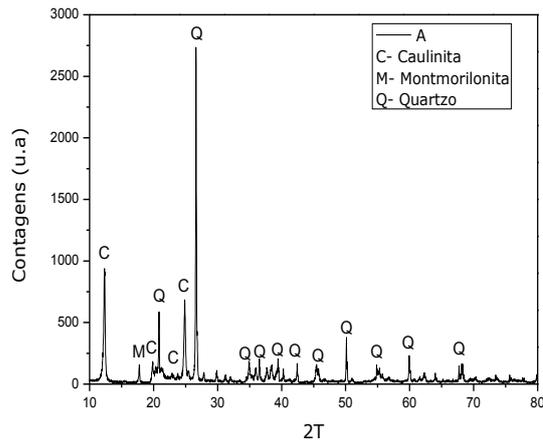
Figura 37 – Espectro de difração de raio X da SCA



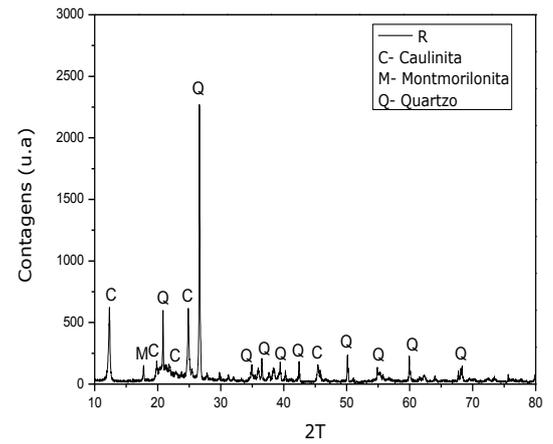
Fonte: Própria Autora

A Figura 38 ilustra os resultados da difração de raios X antes da queima, para cada uma das cinco misturas.

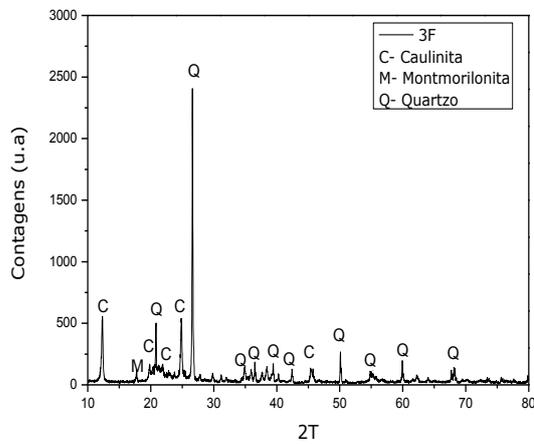
Figura 38 – Espectro de difrações de raios X antes da queima: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra



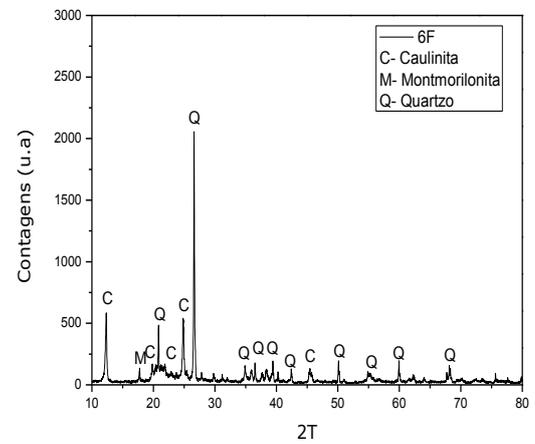
(a)



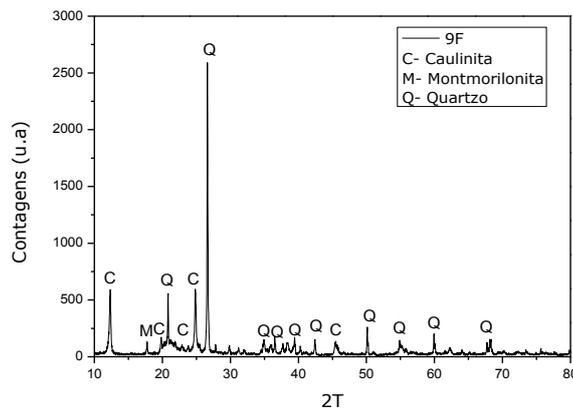
(b)



(c)



(d)



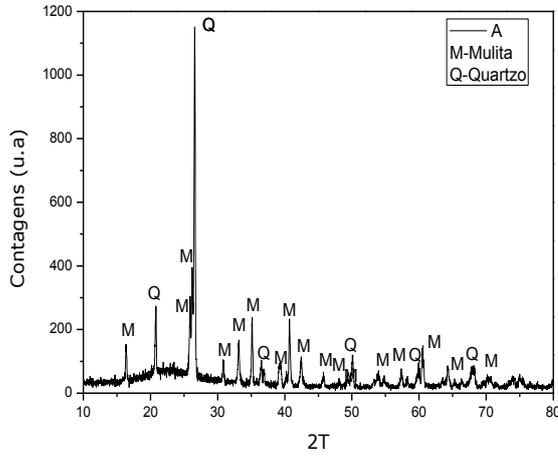
(e)

Fonte: Própria Autora

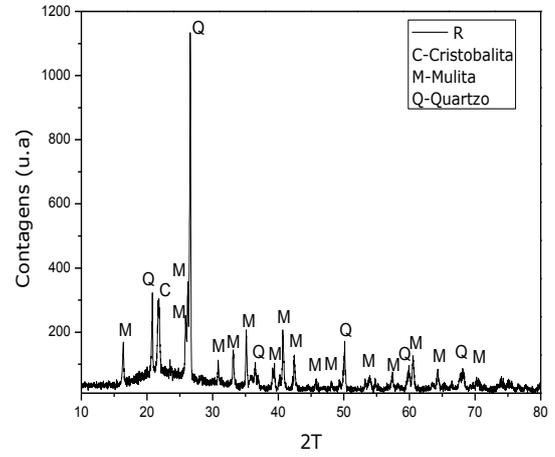
Os resultados das difrações de raio X mostraram que as misturas apresentaram, basicamente, a composição de quartzo e caulinita, exibindo um pico de montmorilonita.

A Figura 39 apresenta os resultados após a queima das amostras. É importante salientar que, para a execução deste ensaio, as cerâmicas após a queima foram moídas, porém, não foi possível moer as fibras, por isso, nos resultados apresentados não há nenhuma contribuição da fibra na formação de fases.

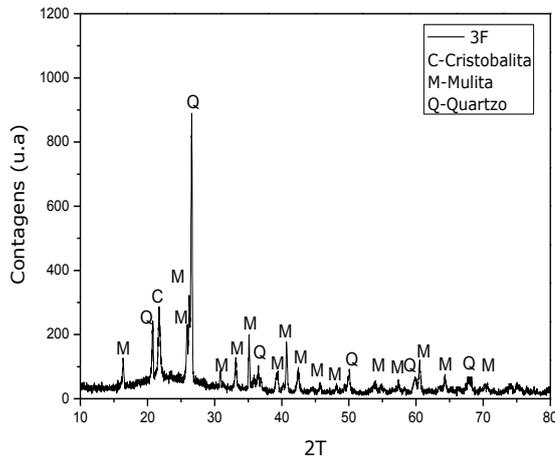
Figura 39 – Espectro de difrações de raios X após a queima: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra



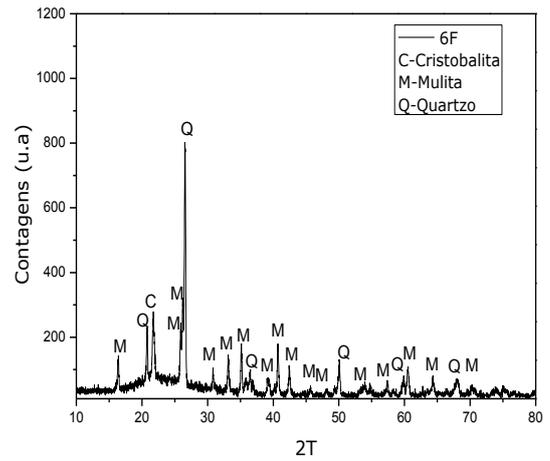
(a)



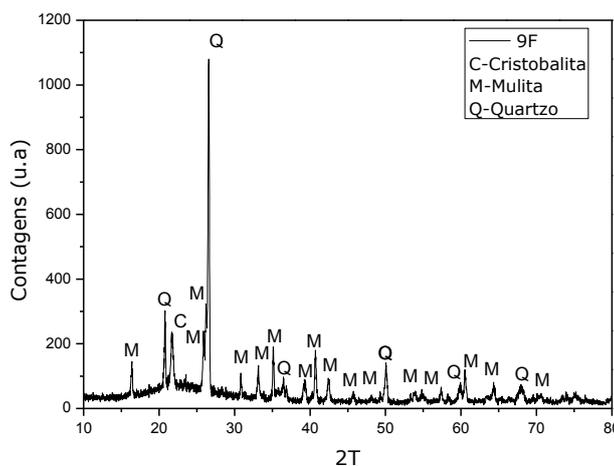
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Própria Autora

Após a sinterização a 1300° C, as cerâmicas apresentaram transformações em suas fases mineralógicas. A composição das misturas mostrou basicamente as fases de mulita e quartzo, e a partir da substituição de argila por SCA ocorreu o surgimento de um pico de cristobalita, conforme mostra a Figura 39b.

A presença do quartzo deve-se provavelmente ao fato de a temperatura de sinterização utilizada de 1300° C e/ou o tempo de sinterização terem sido insuficientes para que ocorresse a transformação desta fase. Observou-se também a formação do pico de cristobalita, em função da cristalização da sílica livre com a substituição da argila pela sílica.

A formação de picos de mulita é devida ao fato de que a reação ocorrida entre a alumina e a sílica presentes na mistura atingiu a estequiometria dessa fase cristalina, a qual corresponde a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

4.2 Ensaios físicos nas cerâmicas refratárias

4.2.1 Absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente e variações dimensionais

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos com os ensaios de absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente e as variações dimensionais após a queima das amostras.

Tabela 12 - Resultados de absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente, retração linear e variação de massa

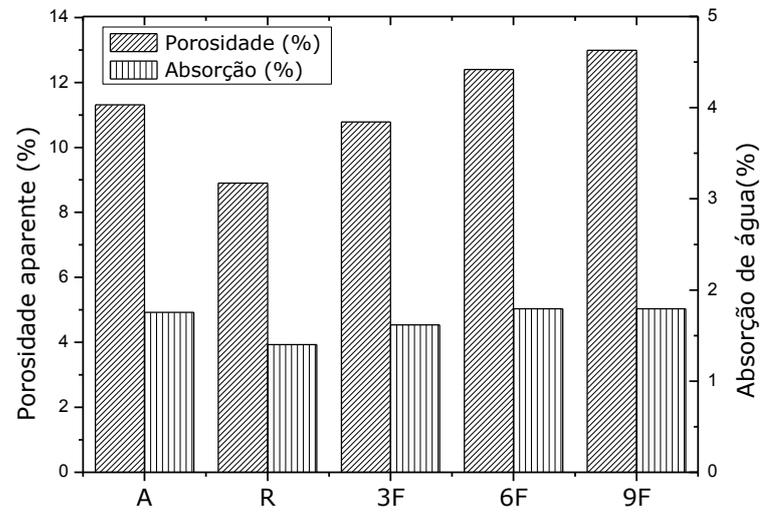
Cerâmicas Refratárias	Absorção de Água (%)	Porosidade aparente (%)	Densidade de massa aparente (%)	Retração linear (%)	Variação de massa (%)
A	4,92 ± 0,21	11,31 ± 0,43	2,13 ± 0,02	9,59 ± 0,24	7,38 ± 0,13
R	3,93 ± 0,42	8,90 ± 0,93	2,27 ± 0,006	11,36 ± 0,30	8,26 ± 0,17
3F	4,54 ± 0,35	10,71 ± 0,77	2,37 ± 0,01	9,03 ± 0,41	6,49 ± 0,11
6F	5,03 ± 0,53	12,40 ± 1,20	2,47 ± 0,03	7,44 ± 0,58	5,74 ± 0,07
9F	5,03 ± 0,28	12,99 ± 0,69	2,58 ± 0,004	5,90 ± 0,32	5,04 ± 0,17

Fonte: Própria Autora

É possível observar que a substituição da argila caulim pela SCA promoveu um aumento significativo na densidade da mistura, devido ao melhor empacotamento, proporcionando, dessa forma, menor porosidade e absorção do material.

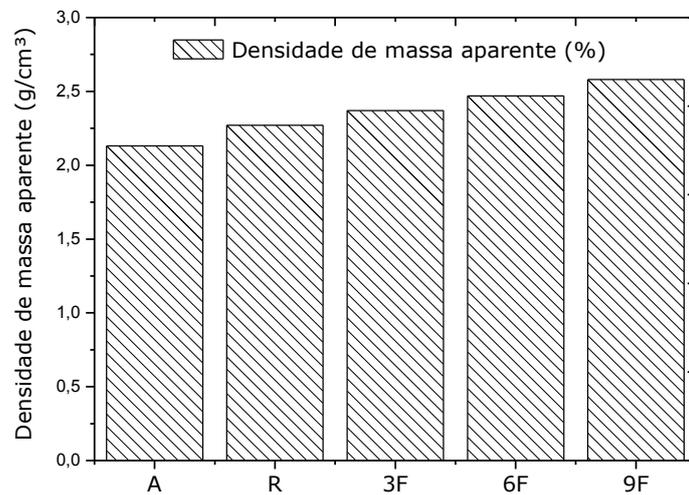
Em relação ao aumento da densidade nas misturas com fibras, percebe-se que isto ocorreu devido à massa específica das fibras (7,8 g/cm³) ser maior que a massa específica da argila caulim (2,5 g/cm³) e da sílica (2,03 g/cm³). Sendo assim, é importante destacar que este aumento não foi em função do melhor empacotamento da mistura, pois, como pode ser observado, houve um aumento na porosidade e na absorção do material. As Figuras 40 e 41 apresentam os resultados graficamente.

Figura 40 - Resultados de porosidade aparente e absorção de água



Fonte: Própria Autora

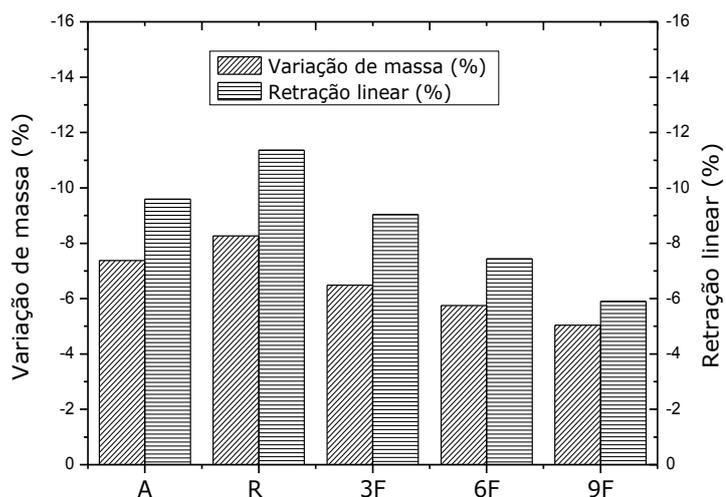
Figura 41 - Resultados de densidade de massa aparente



Fonte: Própria Autora

Os resultados de retração linear e a variação de massa após a queima, apresentados na Figura 42 e Tabela 13, indicam que a inclusão de fibras de aço proporcionaram redução significativa na retração linear e na variação de massa, quando comparado a cerâmica de referência.

Figura 42 – Variação de massa e retração linear após a queima



Fonte: Própria Autora

Tabela 13 – Redução da retração linear e variação de massa nas amostras com fibras

Cerâmicas Refratárias	Retração linear (%)	Variação de massa (%)
3F	20,52	21,42
6F	34,50	30,51
9F	48,06	39,01

Fonte: Própria Autora

É possível observar que, com a substituição de argila por SCA, houve um aumento significativo de aproximadamente 12,1% na variação de massa e de 18,4% na retração linear. Este resultado leva à conclusão de que, devido à máxima densidade de empacotamento da mistura de referência, os canais internos existentes entre as partículas diminuíram, dificultando a eliminação de água durante o processo de secagem, aumentando, assim, o gradiente de umidade no interior do produto e provocando, dessa forma, maiores retrações. Conforme pode ser visualizado na Figura 43.

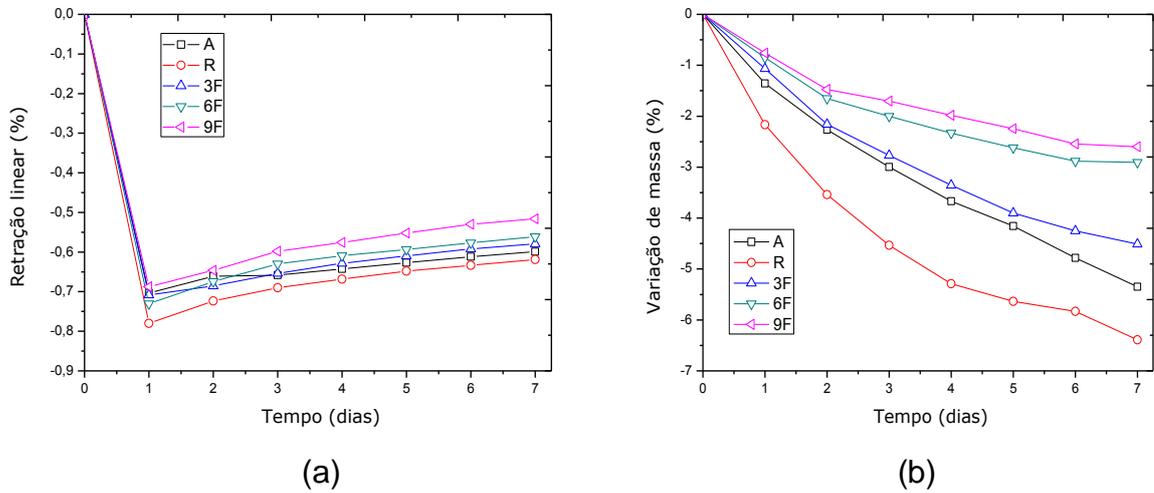
Figura 43 – Retração linear entre as cerâmicas após a queima



Fonte: Própria Autora

Além da análise após a queima, também foram analisadas a retração linear e a variação de massa, durante a secagem inicial nos 7 primeiros dias, conforme a Figura 44. Os resultados indicam que se obteve maior retração linear e variação de massa na cerâmica de referência. Em contrapartida, à medida que aumentou o teor de fibras, as variações foram significativamente menores.

Figura 44 – Resultados de: (a) Retração linear (%); (b) Variação de massa (%) durante os 7 primeiros dias



Fonte: Própria Autora

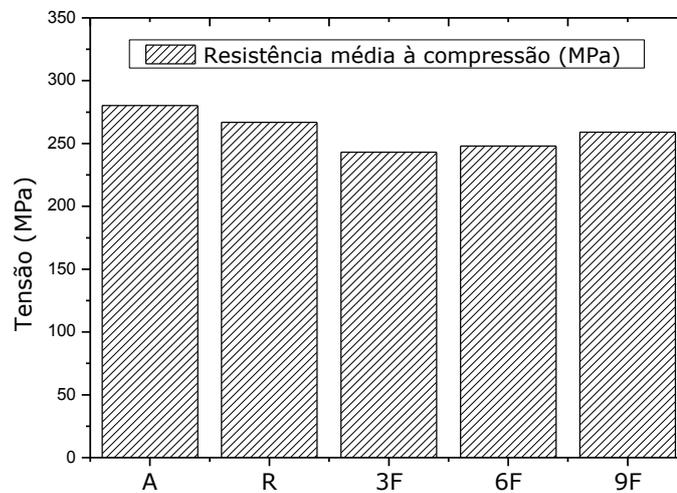
4.3 Ensaios mecânicos e termomecânicos nas cerâmicas refratárias

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à compressão, à tração direta, à flexão e ensaio termomecânico de resistência ao choque térmico.

4.3.1 Resistência à compressão

A Figura 45 e a Tabela 14 apresentam os resultados do ensaio de resistência à compressão.

Figura 45 – Resistência média à compressão



Fonte: Própria Autora

Tabela 14 – Resultados da resistência à compressão

Cerâmicas Refratárias	Resistência média à compressão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
A	270,94 ± 1,43	0,53
R	266,93 ± 0,39	0,14
3F	243,02 ± 3,26	1,34
6F	247,99 ± 5,28	2,13
9F	259,10 ± 5,41	2,09

Fonte: Própria Autora

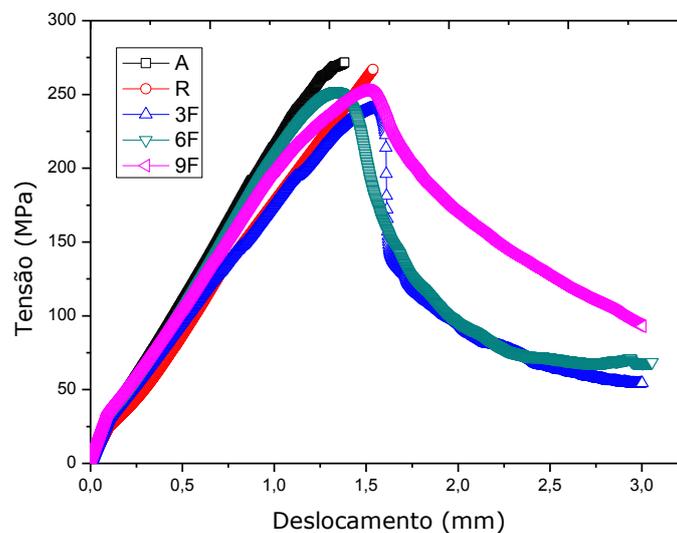
A resistência média à compressão variou de 270,94 MPa na cerâmica de argila caulim para 266,93 MPa na cerâmica de referência, resultando em uma redução da resistência à compressão de 1,48%. Segundo a análise estatística, não houve diferença significativa entre as cerâmicas A e R, indicando que a mistura R pode ser feita sem perda de resistência.

Em relação às cerâmicas com fibras, quando comparadas à cerâmica de referência, esta redução ficou de 8,95% para a cerâmica com 3% de fibra, 7,09% para a cerâmica com 6% de fibra e 2,93% para a cerâmica com 9% de fibra. De acordo com a análise estatística, não houve diferença significativa entre a cerâmica *R* e *9F*. Em outras palavras, conforme aumentou-se a substituição da mistura por fibras de aço não foi alterado a resistência à compressão.

Comportamento à compressão

Curvas típicas de Tensão X Deslocamento referentes aos materiais ensaiados à compressão são apresentadas na Figura 46.

Figura 46 – Curvas típicas obtidas no ensaio de compressão



Fonte: Própria Autora

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão demonstram que a cerâmica com argila e a cerâmica de referência apresentaram uma ruptura de forma frágil. Importante salientar que a cerâmica com argila, apresenta-se de forma mais rígida e dura, pois a curva apresenta um ângulo um pouco maior entre a reta tangente à curva em relação à abscissa, do que para a cerâmica de referência.

As cerâmicas com fibras exibiram uma ruptura de forma quase dúctil.

Através das curvas Tensão X Deslocamento, foram obtidos os valores de tenacidade de pico referente ao deslocamento de pico e tenacidade até o deslocamento de 3mm, conforme Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados médios da tenacidade à compressão

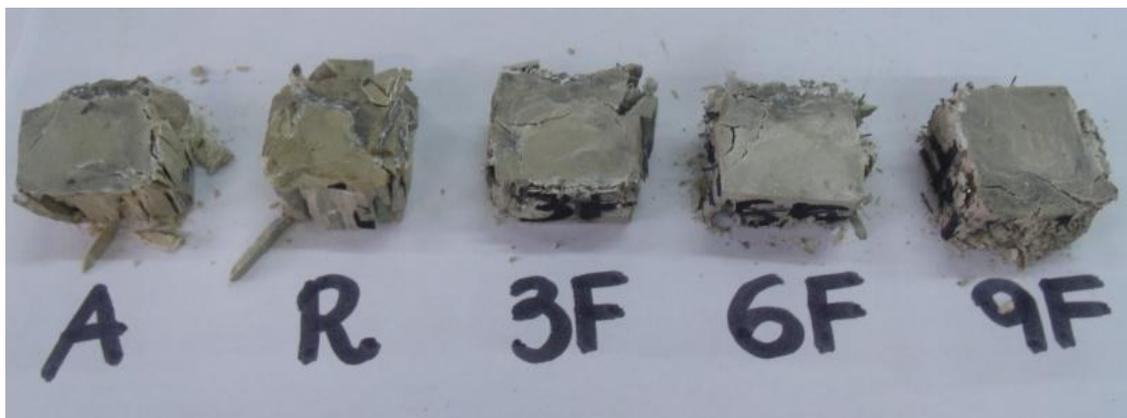
Cerâmicas Refratárias	Deslocamento de Pico (mm)	Tenacidade de Pico (KJ/m ²)	Coefficiente de Variação (%)	Tenacidade (até 3 mm) (KJ/m ²)	Coefficiente de Variação (%)
A	1,37 ± 0,05	0,42 ± 0,01	4,08	-	-
R	1,41 ± 0,19	0,42 ± 0,07	16,7	-	-
3F	1,44 ± 0,09	0,47 ± 0,05	11,90	0,85 ± 0,05	5,88
6F	1,39 ± 0,10	0,52 ± 0,09	17,30	0,83 ± 0,03	3,68
9F	1,59 ± 0,10	0,53 ± 0,02	5,21	1,01 ± 0,08	8,62

Fonte: Própria Autora

Segundo a análise estatística não houve alteração significativa nos valores das tenacidades.

A Figura 47 mostra os corpos de prova após o ensaio de compressão, sendo possível observar a influência dos teores de fibras. Percebe-se que, quando são utilizados maiores teores de fibra, melhor é o desempenho em interceptar a fissura, evitando assim a propagação das mesmas.

Figura 47 – Imagem dos corpos de prova após a ruptura à compressão

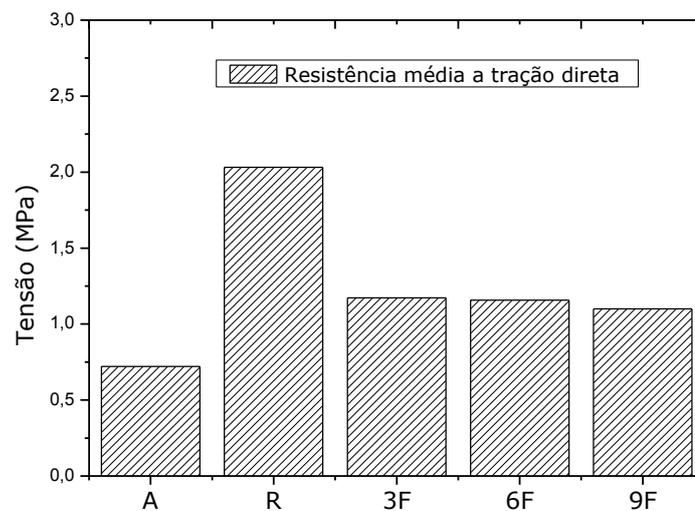


Fonte: Própria Autora

4.3.2 Resistência à tração direta

A Figura 48 e a Tabela 16 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de resistência à tração direta.

Figura 48 – Resistência média à tração direta



Fonte: Própria Autora

Observa-se uma melhora significativa de aproximadamente 181,9% da resistência à tração direta na cerâmica de referência, quando comparada à cerâmica de argila. As amostras com fibras resultaram em valores significativamente superiores em relação à amostra sem sílica, mas inferiores à amostra de referência, conforme pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados médios da resistência à tração direta

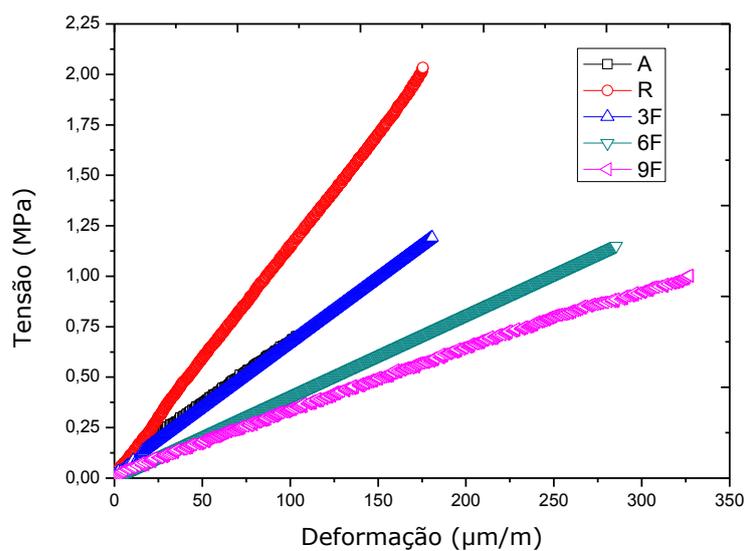
Cerâmicas Refratárias	Resistência média a tração direta (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
A	0,72 ± 0,04	6,36
R	2,03 ± 0,04	2,21
3F	1,17 ± 0,02	1,76
6F	1,16 ± 0,009	0,85
9F	1,09 ± 0,07	7,09

Fonte: Própria Autora

Comportamento à tração direta

A Figura 49 apresenta as curvas típicas obtidas no ensaio de tração direta, onde observam-se rupturas do tipo frágil.

Figura 49 – Curvas típicas obtidas no ensaio de tração direta



Fonte: Própria Autora

Através das curvas de Tensão X Deformação, foram obtidos os valores de tenacidade de pico referentes ao deslocamento de pico, e módulo de elasticidade, conforme a Tabela 17.

Tabela 17- Resultados médios da tenacidade à tração direta e módulo de elasticidade

Cerâmicas Refratárias	Deformação de pico ($\mu\text{m/m}$)	Tenacidade de pico (KJ/m^2)	Coefficiente de Variação (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coefficiente de Variação (%)
A	106,51 \pm 10,44	0,015 \pm 0,001	7,03	6,85 \pm 1,17	17,17
R	175,68 \pm 1,59	0,075 \pm 0,0007	0,88	11,46 \pm 0,30	2,67
3F	179,91 \pm 3,13	0,042 \pm 0,003	8,31	6,41 \pm 0,26	4,06
6F	285,86 \pm 3,52	0,066 \pm 0,003	4,40	4,05 \pm 0,07	1,78
9F	312,30 \pm 14,18	0,068 \pm 0,003	4,66	3,52 \pm 0,29	8,46

Fonte: Própria Autora

Observa-se um aumento significativo de aproximadamente 400% na tenacidade para a cerâmica de referência, quando comparada à cerâmica de argila. Em contrapartida, a cerâmica de referência apresentou-se mais dura e rígida, pois a curva mostra um ângulo maior entre a reta tangente à curva em relação à abscissa, conforme se observa através do módulo de elasticidade na Tabela 16.

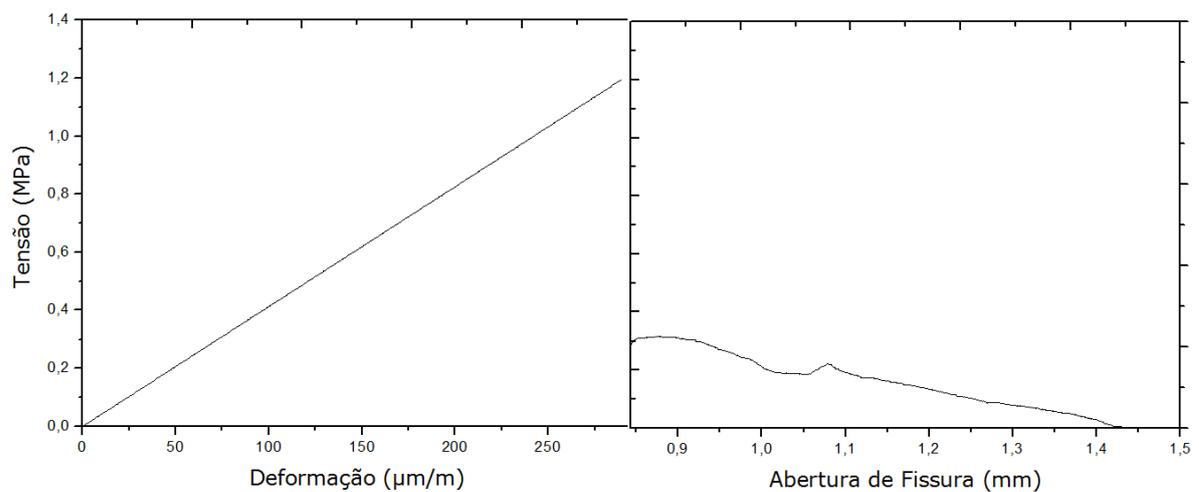
A análise estatística também indicou que, existe uma diferença significativa na tenacidade de pico da amostra de referência quando comparado as cerâmicas com 3% e 6%, dessa forma, não é alterado a tenacidade da amostra com 9% de fibra.

Em relação ao módulo de elasticidade, não houve variação significativa entre as cerâmicas A e 3F, fato este associado à sobreposição dessas curvas no comportamento Tensão X Deformação.

No que concerne ao deslocamento de pico, a cerâmica com 9% de fibra obteve um aumento significativo na deformação, aproximadamente 77,77%, quando comparada à cerâmica de referência, e um aumento de 193,24% quando comparada à amostra de argila.

Analisaram-se as curvas típicas Tensão X Abertura de fissura, e foi possível observar que apenas a cerâmica com 6% de fibra, conforme a Figura 50, conseguiu apresentar uma abertura de fissura mais gradual. Conclui-se que esse teor volumétrico de fibra foi capaz de retardar a abertura de fissura a partir da tensão de 0,3 MPa.

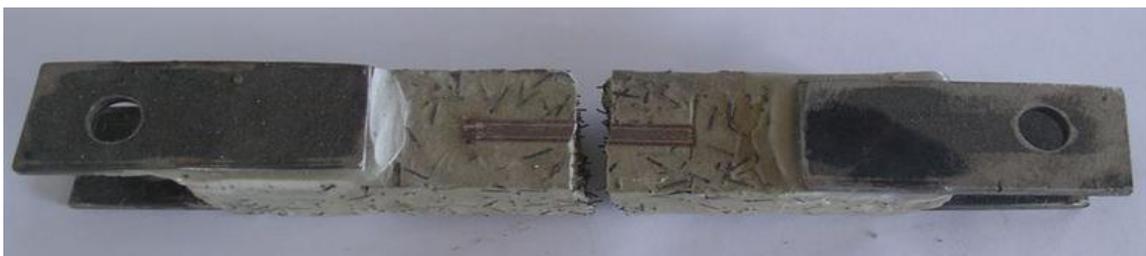
Figura 50 – Curva típica: Tensão X Deformação e Tensão X Abertura de fissura. Obtida no ensaio de tração, realizado nas cerâmicas com 6% de fibra.



Fonte: Própria Autora

A Figura 51 mostra o modo de fratura típico dos corpos de prova ensaiados à tração direta. Observou-se que as amostras apresentaram a formação de uma única fissura.

Figura 51 – Forma de fratura típica dos corpos de prova ensaiados à tração direta

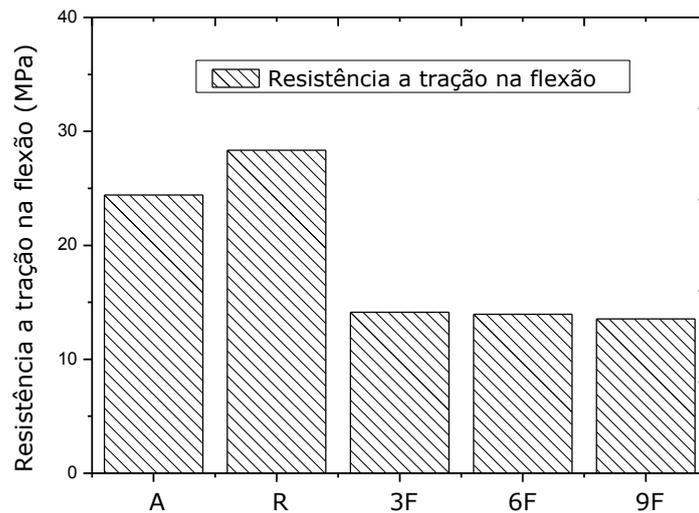


Fonte: Própria Autora

4.3.3 Resistência à tração na flexão em três pontos

A Figura 52 e a Tabela 18 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de resistência à tração na flexão em três pontos. Observam-se um aumento significativo da resistência à flexão na cerâmica de referência e uma redução significativa da resistência nas amostras com fibras de aço. Levando em conta o desvio padrão, pode-se considerar que não houve diferença significativa na resistência, conforme variou-se o teor volumétrico de fibras.

Figura 52 – Resistência à tração na flexão em três pontos



Fonte: Própria Autora

Tabela 18 – Resultados da resistência à tração na flexão em três pontos

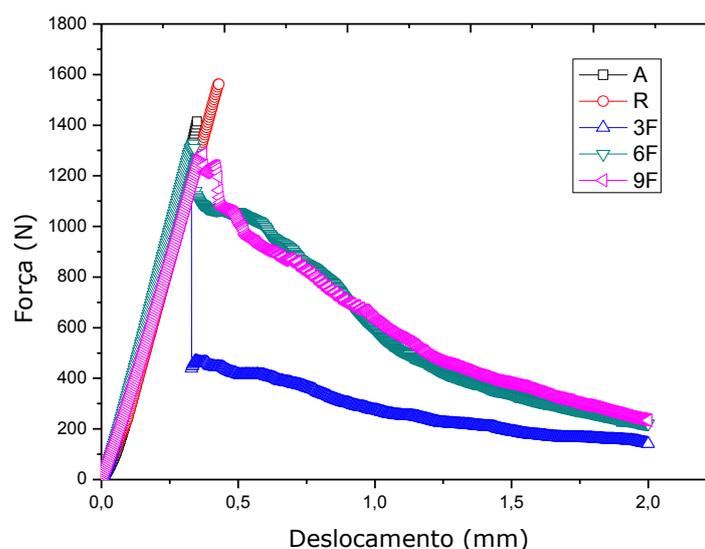
Cerâmicas Refratárias	Resistência média à flexão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
A	24,41 ± 0,11	0,43
R	28,34 ± 0,92	3,24
3F	14,12 ± 0,69	4,90
6F	13,95 ± 0,39	2,83
9F	13,55 ± 0,30	2,26

Fonte: Própria Autora

Comportamento à flexão

Curvas típicas Força X Deslocamento referentes aos materiais cerâmicos ensaiados sob flexão são mostradas na Figura 53.

Figura 53 – Curvas típicas obtidas do ensaio de flexão em três pontos



Fonte: Própria Autora

Observa-se que as curvas de flexão para as cerâmicas sem fibras ocorreram de forma totalmente frágil, apesar de a cerâmica de referência apresentar maior resistência à flexão.

No que concerne às cerâmicas com fibras, observa-se que a cerâmica com 3% de fibra obteve uma carga de ruptura de 1295N, tendo uma capacidade de carga residual em aproximadamente 439N, constatando-se dessa forma uma ruptura quase frágil. Já a cerâmica com 6% de fibra obteve uma carga máxima de 1252N e uma capacidade residual em aproximadamente 1165N, enquanto que a cerâmica com 9% de fibra obteve uma carga máxima de 1238N e capacidade residual em 1228N. Dessa forma, pode-se concluir que, conforme aumenta-se o teor de fibras, maior é a tendência da cerâmica em apresentar um comportamento dúctil, pois existe uma maior quantidade de fibras que podem interceptar a fissura, evitando assim a propagação das mesmas.

Através das curvas típicas Força X Deslocamento obtidas do ensaio de flexão em três pontos, foi possível analisar a tenacidade de pico referente ao deslocamento de pico e a tenacidade até o deslocamento de 2 mm, conforme é apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados médios da tenacidade à flexão

Cerâmicas Refratárias	Deslocamento de Pico (mm)	Tenacidade de Pico (KJ/m²)	Coefficiente de Variação (%)	Tenacidade (até 2 mm) (KJ/m²)	Coefficiente de Variação (%)
A	0,35 ± 0,00	0,09 ± 0,003	3,75	-	-
R	0,42 ± 0,01	0,12 ± 0,005	4,25	-	-
3F	0,33 ± 0,01	0,08 ± 0,004	5,17	0,22 ± 0,04	22,30
6F	0,37 ± 0,05	0,09 ± 0,007	7,80	0,40 ± 0,08	21,51
9F	0,43 ± 0,04	0,10 ± 0,01	15,37	0,48 ± 0,02	4,48

Fonte: Própria Autora

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 19, nota-se que a cerâmica de referência obteve uma maior tenacidade de pico. Este resultado é ligeiramente maior para a cerâmica com 9% de fibra, porém a análise estatística não identificou influência significativa.

Em relação à tenacidade para o deslocamento de 2 mm, observa-se um aumento significativo de aproximadamente 82% para a amostra com 6% de fibra e 118,2% para a amostra com 9% de fibra, em relação à amostra com 3% de fibra.

A Figura 54 mostra a forma de ruptura dos corpos de prova ensaiados à flexão em três pontos. Observa-se que a fratura sempre ocorre no ponto de momento máximo. As amostras sem fibras apresentaram um modo de ruptura frágil. Importante salientar que, após o término do ensaio, as amostras com fibras não separaram-se, ou seja, as fibras tiveram forte influência no controle da abertura de fissura, mostrando-se bastante eficientes no aumento da ductilidade do material.

Figura 54 – Forma de fratura dos corpos de prova ensaiados à flexão



Fonte: Própria Autora

4.3.4 Resistência ao choque térmico

A Tabela 20 apresenta os resultados de resistência ao choque térmico das diferentes amostras, obtidos através da equação (09).

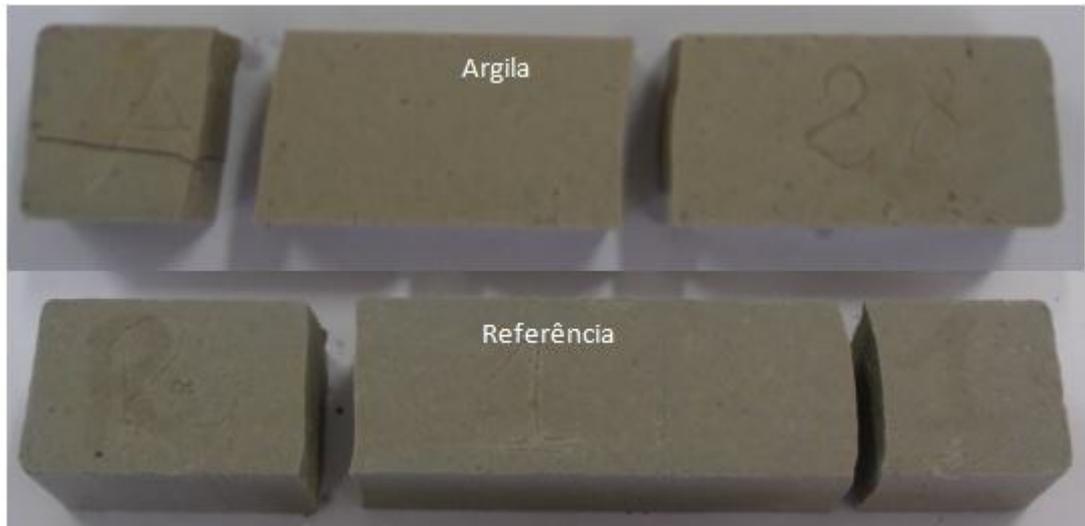
Tabela 20 – Resultados do ensaio de choque térmico

Cerâmicas Refratárias	Resistência média ao choque térmico (r.c.t)	N° do ciclo da primeira trinca	N° do ciclo de ruptura
Argila	1		
A/25		1	1
A/26		1	1
A/28		1	1
Referência	1		
R/1		1	1
R/5		1	1
R/6		1	1
3% de Fibra	0.25		
3F/8		4	18
3F/9		5	18
3F/29		4	18
6% de Fibra	0.27		
6F/4		5	18
6F/7		5	18
6F/13		5	19
9% de Fibra	0.36		
9F/6		6	16
9F/14		6	16
9F/23		6	17

Fonte: Própria Autora

Observa-se, através dos resultados, que as cerâmicas constituídas de argila caulim e com substituição de argila pela SCA (amostra R) romperam bruscamente, sem apresentar trincas previamente, o que demonstrou uma ruptura frágil, conforme a Figura 55.

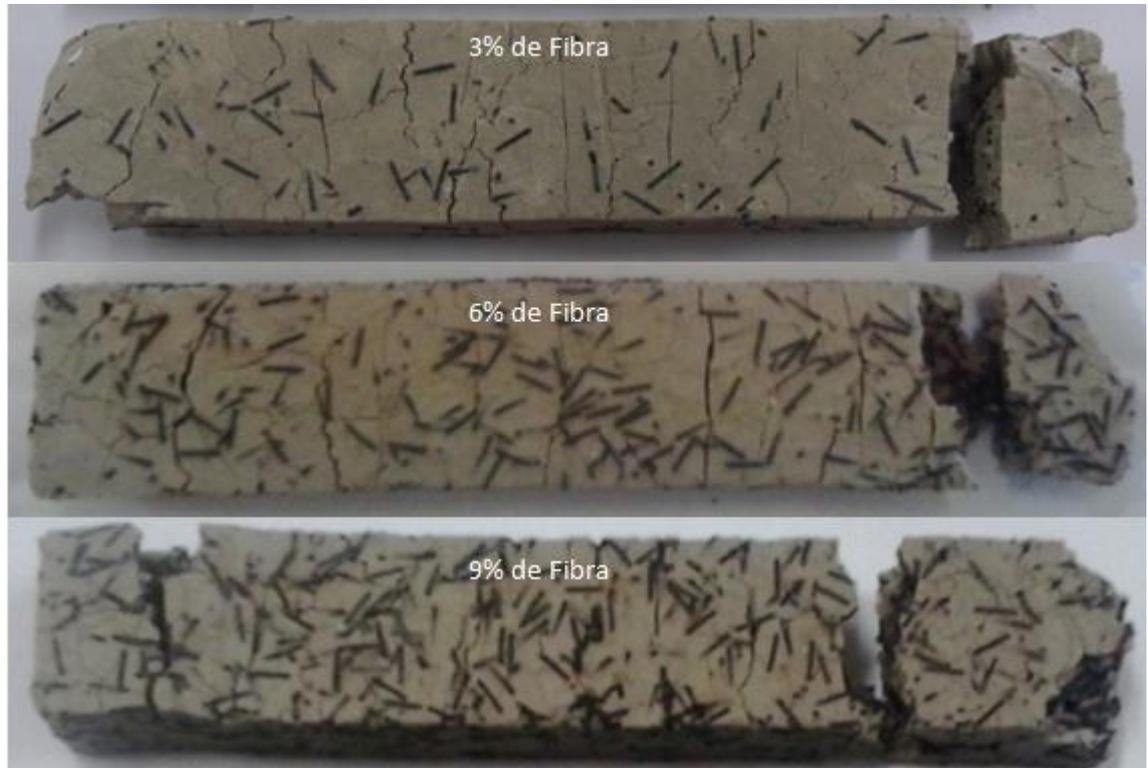
Figura 55 - Casos típicos de ruptura das amostras de argila caulim e referência



Fonte: Própria Autora

Em contrapartida, as cerâmicas com substituição da mistura de referência por fibras em teores de 3%, 6% e 9% apresentaram-se altamente dúcteis. As cerâmicas com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram melhor desempenho frente ao choque térmico, pois o intervalo do ciclo entre a primeira trinca e a ruptura da amostra foi maior. A Figura 56 apresenta o modo de fratura das amostras com fibras.

Figura 56 - Casos típicos de fissuração e ruptura das amostras de 3% de fibra, 6% de fibra e 9% de fibra



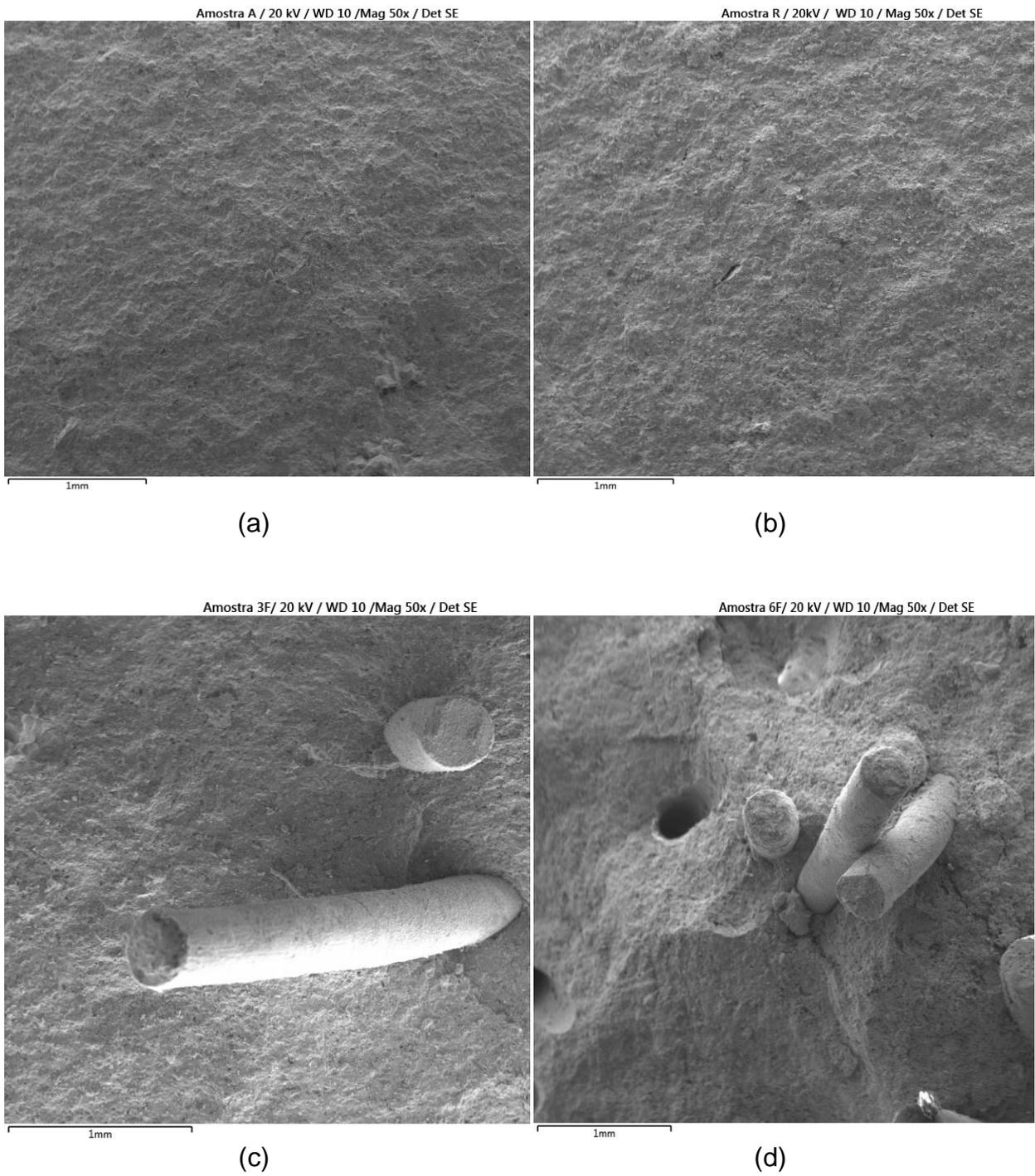
Fonte: Própria Autora

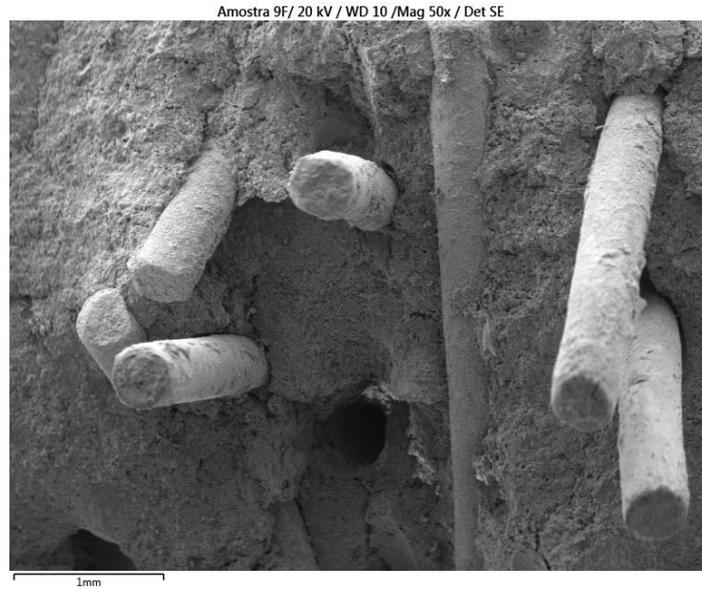
Importante salientar que a ruptura das amostras contendo fibras ocorreu na extremidade dos corpos de prova, fato este devido à região central dessas amostras se resfriar mais lentamente do que regiões extremas, por isso o gradiente térmico na extremidade é um pouco maior do que na região central, sendo dessa forma mais intenso o efeito do choque térmico, o que resultou em larguras de fissuras maiores, provocando, assim, a ruptura do material.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de superfície (SE) foram realizadas com magnificação de 50x, 500x, 1000x e 2000x, com uma distância de trabalho (WD) de 10 mm, e 20 KV, conforme as Figuras 57 a 60.

Figura 57 – Micrografia em MEV com magnificação de 50x: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra

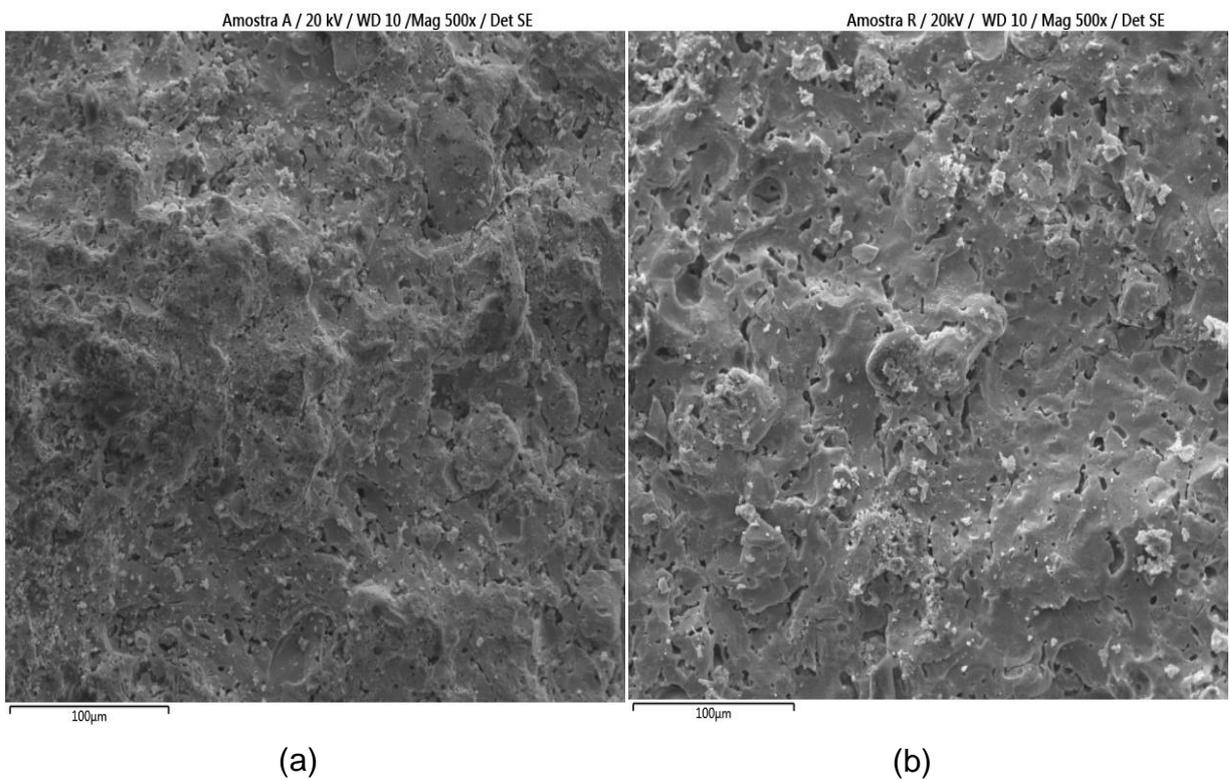




(e)

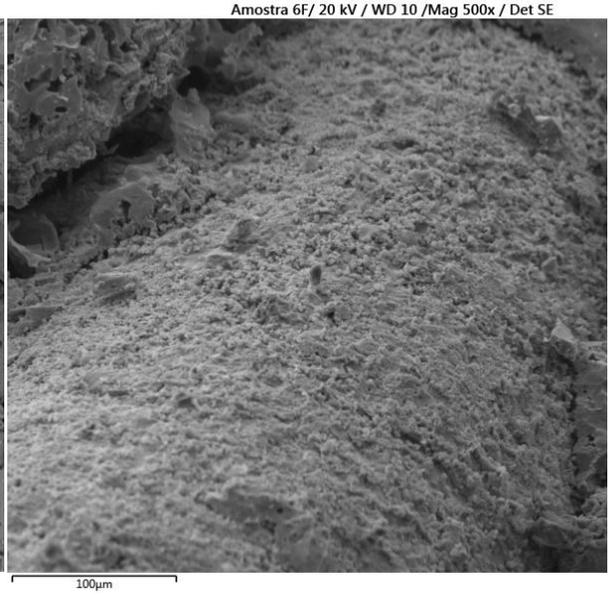
Fonte: IDEA - PUCRS

Figura 58 – Micrografia em MEV com magnificação de 500x: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra





(c)



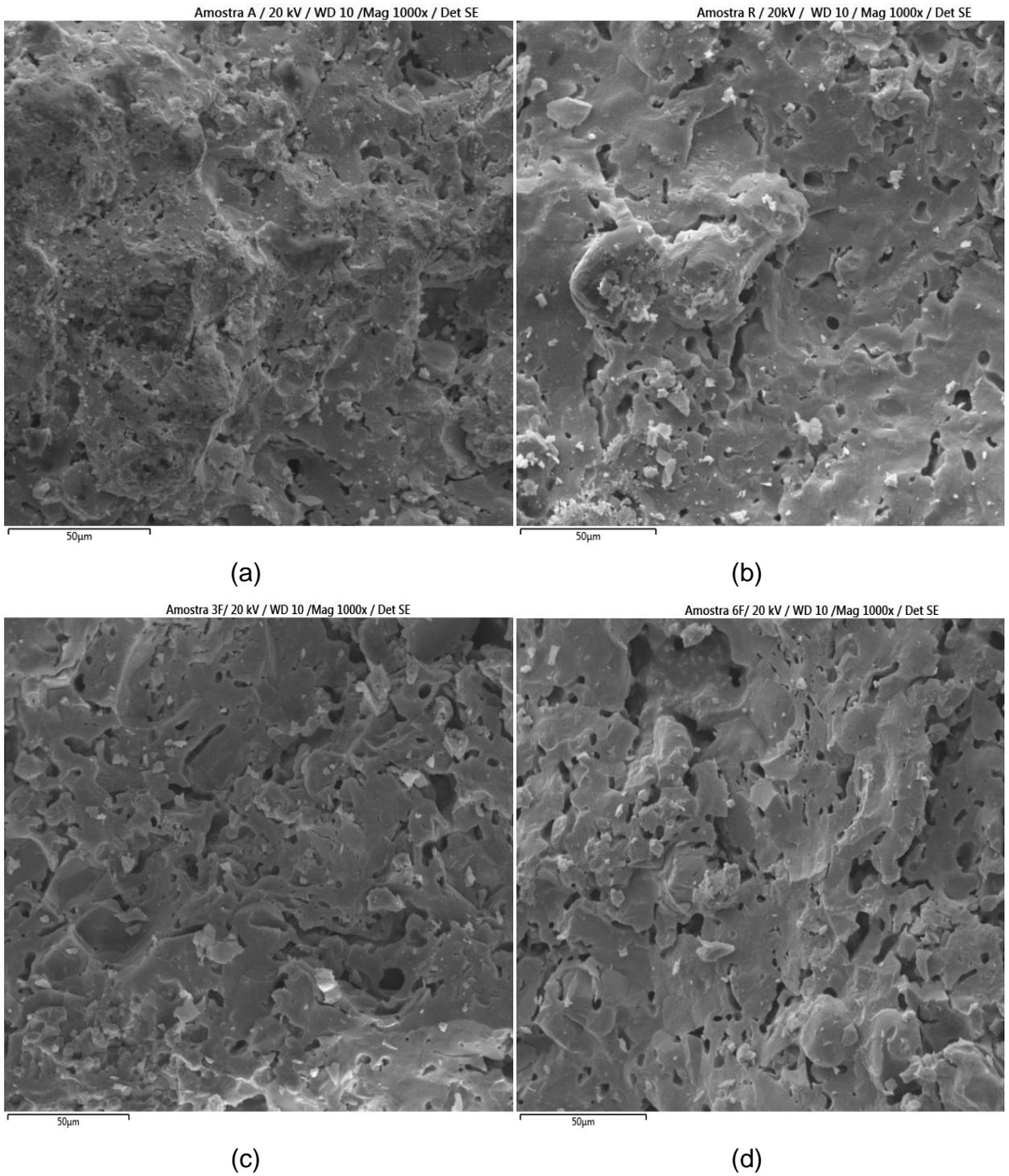
(d)

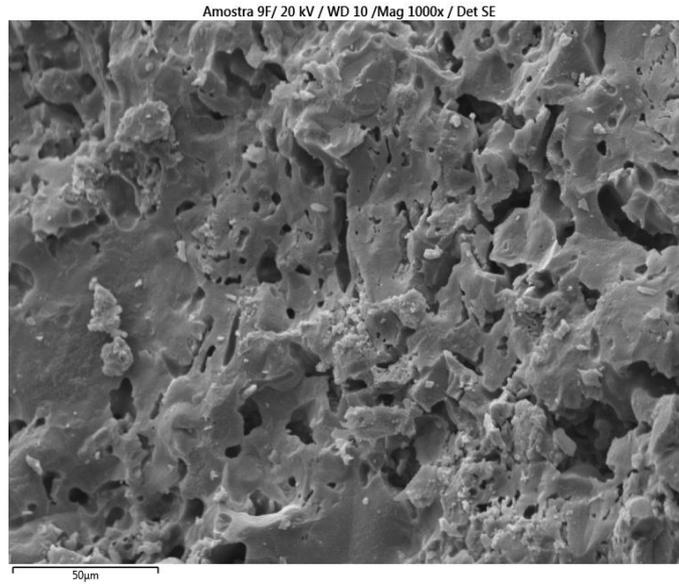


(e)

Fonte: IDEA - PUCRS

Figura 59 – Micrografia em MEV com magnificação de 1000x: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra

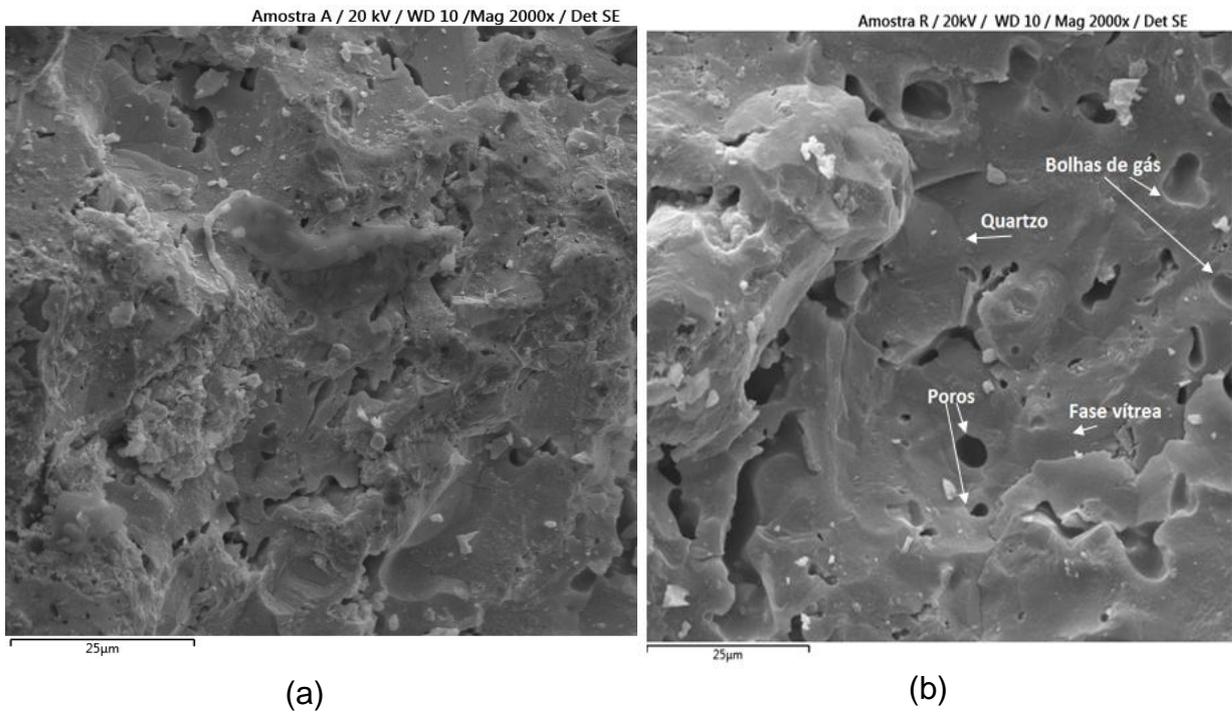


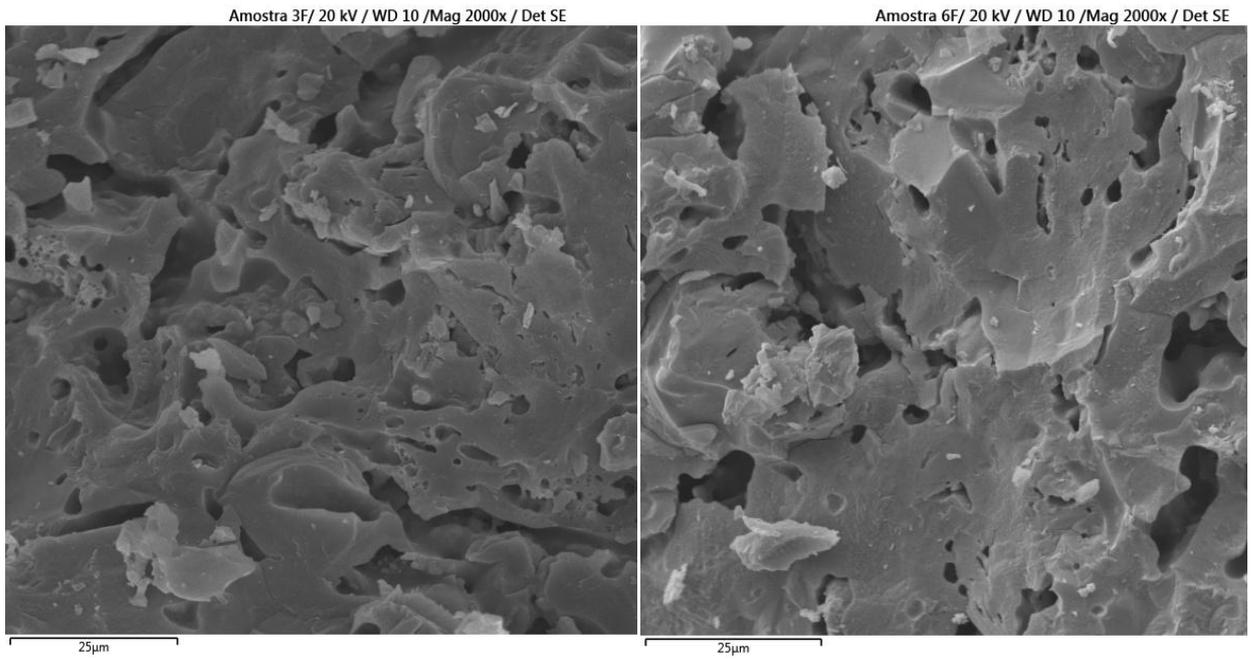


(e)

Fonte: IDEA - PUCRS

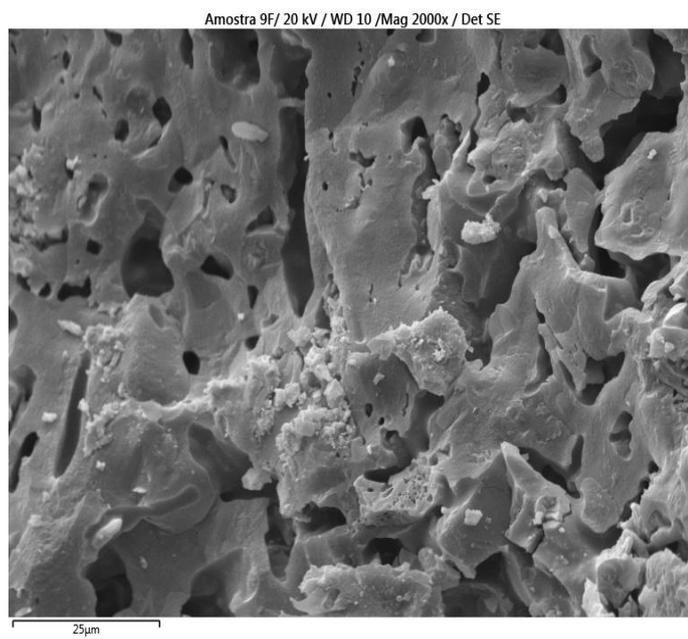
Figura 60 – Micrografia em MEV com magnificação de 2000x: (a) Argila; (b) Referência; (c) 3% de fibra; (d) 6% de fibra; (e) 9% de fibra





(c)

(d)



(e)

Fonte: IDEA - PUCRS

As microscopias revelaram o crescimento do nível de vitrificação das partículas na cerâmica de referência, devido ao crescimento de superfícies lisas, contínuas e compactas, as quais são características de matrizes vítreas. Com a ampliação das imagens em 2000x, é possível identificar melhor o nível de vitrificação.

Bergaman e Bragança (2004) relatam que a formação de fase líquida proporciona a retração das peças, reduzindo a porosidade, e esta fase deve preencher os poros, trincas e defeitos.

Constatou-se que, à medida que aumentou-se o teor volumétrico de fibras, a quantidade de poros também aumentou e, além disso, percebe-se que a vitrificação já não é tão expressiva, possivelmente, pela substituição da mistura de referência (80% de argila caulim e 20% de sílica) por fibras de aço, apresentando uma textura mais rugosa.

As micrografias também apresentam um detalhe em grão, com seu contorno bem delineado, o que sugere ser um grão de quartzo. A mulita, segundo Sadik et al. (2014), pode apresentar-se na forma de escamas (mulita primária) ou de agulhas (mulita secundária). Através das imagens não foi possível a identificação dessas fases; talvez, se a microestrutura sofresse um ataque químico, permitiria a melhor visualização de fases pela alteração do contraste da coloração da superfície, conforme mencionado por Bergman e Bragança (2004).

A presença de bolhas de gás é identificada nas microestruturas. Essas bolhas surgem da expansão dos gases, e são representadas por bolhas aprisionadas na fase vítrea. A micrografia da Figura 59b ilustra a identificação de cada uma dessas fases.

No que diz respeito à interface fibra-matriz, podem-se observar alguns vazios nas micrografias com 50x de magnificação realizadas nas amostras com 6% de fibra e 9% de fibra. Estes vazios, possivelmente, correspondem às fibras arrancadas da matriz. Segundo Bentur e Mindes (2007), com o aumento do deslocamento, a fibra será arrancada do lado em que tiver menos embutida.

5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Foi observado, nos resultados, o aumento da resistência mecânica na cerâmica de referência, possivelmente pela diminuição da porosidade do material e conseqüentemente pelo aumento da densidade de empacotamento. É importante enfatizar que este resultado corrobora com os resultados encontrados nas micrografias analisadas no MEV, pois o material de referência apresentou menor quantidade de poros.

Além disso, a cerâmica de referência apresentou maior retração nas peças. Segundo Bergman e Bragança (2004), em altas temperaturas há formação de fase líquida, que resulta em maior retração das peças. Possivelmente, esta fase líquida formada foi favorecida pela quantidade de quartzo presente, pois percebe-se que, ao substituir a mistura de referência por fibras de aço, houve uma diminuição da retração das peças e do nível de vitrificação do material e, além disso, um aumento da porosidade.

Dessa forma, constatou-se que seria mais adequada a adição de fibras, para não ocorrer alteração na formação de fases e comprometer a resistência do material, que é fortemente influenciada pela porosidade.

No que se refere ao ensaio de compressão, pode-se dizer que as cerâmicas sem fibras apresentaram uma forma de fratura totalmente frágil, enquanto que as cerâmicas com fibras apresentaram um modo de fratura quase dúctil. Vale salientar que não houve uma diferença significativa no modo de fratura e na tenacidade, à medida que aumentou-se o teor de fibras.

Em relação à resistência à tração na flexão em três pontos, foi possível observar que, levando em conta o desvio padrão, não houve uma diferença significativa na resistência mecânica à flexão nas cerâmicas com fibras, porém notou-se que o comportamento da cerâmica com 9% de fibra teve melhor desempenho no controle da abertura de fissura no estágio pós-fissuração.

No que tange ao ensaio de tração direta, percebeu-se que a cerâmica com 9% de fibra obteve uma maior deformação. Porém, apenas a cerâmica com 6% de fibra conseguiu apresentar uma abertura de fissura mais gradual.

No ensaio de choque térmico as cerâmicas com fibras apresentaram-se altamente dúcteis em comparação às cerâmicas sem fibras. As cerâmicas com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram melhor desempenho frente ao choque térmico.

Em relação às características da fibra, pode-se dizer que o comprimento da fibra e o volume de fibra adicionados foram alguns dos fatores que influenciaram nos resultados. O comprimento da fibra não teve boa aderência na matriz, pois, com o aumento do deslocamento, a fibra foi arrancada do lado em que estava menos embutida, isto em razão da tensão de arrancamento, em função de o comprimento de fibra não ser suficiente para produzir uma tensão maior que a resistência da fibra.

Portanto, são necessárias fibras mais longas, de modo que a aderência na matriz seja maior, esperando-se assim um gasto energético maior para o arrancamento de fibra.

No que diz respeito ao volume de fibras, pode-se dizer que o volume de fibras foi menor que o volume crítico, pois, no momento em que deu-se a ruptura do material, ocorreu uma queda na carga que o material tem capacidade de suportar, tendo, dessa forma, uma ruptura quase dúctil. Por isso, é necessário que o volume de fibras seja maior que o volume crítico de fibras, para que o material tenha a capacidade aceitar níveis de carregamentos crescentes, mesmo após a ruptura do compósito.

Constatou-se, que a substituição de argila caulim por sílica da casca do arroz é viável, pois promoveu aumento da resistência do material, embora o comportamento seja totalmente frágil.

Em relação as cerâmicas com fibras, não houve diferença significativa entre a resistência mecânica, porém foi identificado aumento significativo na ductilidade do material com 9% de fibra, quando submetido ao ensaio de tração direta e à tração na flexão em três pontos. Isto devido, a maior quantidade de fibras que podem interceptar a fissura, evitando a propagação das mesmas. No que concerne ao controle da abertura de fissura apenas a cerâmica com 6% conseguiu apresentar uma abertura de fissura mais gradual.

Em relação ao ensaio de choque térmico, as cerâmicas com menor quantidade de fibras (3% e 6%) obtiveram melhores resultados, provavelmente devido à cerâmica com 9% de fibra apresentar maior quantidade de fibras na superfície, e, com isso, maior o grau de condutividade térmica no material, sendo assim maior a intensidade do choque térmico.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova, algumas conclusões sobre as propriedades mecânicas e termomecânicas desses materiais foram elaboradas, bem como sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

6.1 Conclusões

- Foi encontrada maior resistência mecânica para a cerâmica de referência (80% de argila e 20% de sílica), devido à diminuição da porosidade e aumento do nível de vitrificação.
- A cerâmica de referência apresentou maior retração nas peças, possivelmente devido à formação de fase líquida.
- O volume de fibras foi insuficiente para promover níveis de carregamentos crescentes após a ruptura do compósito.
- O comprimento da fibra não foi capaz de promover uma boa aderência na matriz, promovendo, dessa forma, o arrancamento das fibras.
- A cerâmica com 9% de fibra obteve melhor desempenho em relação à melhoria na ductilidade, em razão do maior grau de deformação do material até o momento de ruptura.
- A cerâmica com 6% de fibra conseguiu apresentar uma abertura de fissura mais gradual no ensaio de resistência à tração direta.
- As cerâmicas com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram melhor desempenho frente ao choque térmico.
- Fica constatada a possibilidade de uso da cinza da casca do arroz produzida pela Sílica Verde do Arroz Ltda. juntamente com fibras de aço para produção de materiais cerâmicos refratários, uma vez que apresentam composição química e mineralógica adequadas para este fim.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Entre algumas sugestões, podem ser citadas as seguintes:

- Realizar a sinterização do material utilizando-se tempos e temperaturas diferentes dos empregados no presente trabalho, para analisar a microestrutura e as fases formadas.

- Utilizar argila com maior porcentagem de alumina para buscar a formação de maior quantidade de mulita.

- Analisar diferentes teores volumétricos acima de 9% de fibra, com o intuito de chegar ao volume crítico de fibras.

- Analisar diferentes comprimentos de fibra, para obter maior aderência na matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEGRETTO, I; ERAMO, G; PINTO, D; HEIN, A. **The effect of temper on the thermal conductivity of traditional ceramics: Nature, percentage and granulometry.** Thermochemica Acta 581 (2014) 100–109.

ALMEIDA, V.G.O. **Caracterização Física E Mecânica A Altas Temperaturas De Concretos Refratários Reforçados Com Fibras De Aço.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós - graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro.2009.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte I: o preenchimento das cavidades do molde.** Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.5, p.23-28, set./out. 2000a.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte II: a compactação.** Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.6, p.14-20, nov./dez. 2000b.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte III: variáveis do processo de compactação.** Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.6, n.1, p.15-23, jan./fev. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181:** Solos- Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 13202:** Materiais Refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 6224:** Materiais refratários densos conformados – Determinação da resistência a compressão a temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2001

_____. **NBR 10237:** Materiais refratários – Classificação. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 6220:** Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, 2011.

_____. **NBR ISO 5014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes - Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2012.

AVESTON, J; COOPER, G. A; KELLY, A. "**The Properties of Fibre Composites**", Conference Proceedings, National Physical Laboratory (IPC Science and Technology Press Ltd), 1971.

BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic Materials-Science and Engineering**. Editora LLC, 2007.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. **Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models**. Longman Group Limited, 1996.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. London and New York: Modern Concrete Technology Series, 2 ed. 2007.

BERGMANN, C.P; BRAGANÇA, S.R. **Microestrutura e propriedades de porcelanas**. Cerâmica 50 291-299, 2004.

BEZERRA, I.M.T., **Cinza da casca do arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2010.

BRITO, F.V. **Processamento de Cerâmicas Porosas à Base de Sílica Visando Aplicações na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005.

CAILLEUX, E; CUTARD, T; BERNHART, G. **Pullout of metallic fibres a ceramic refractory matrix**. Composites: Part A 33, 2002.

CAILLEUX, E; CUTARD, T; BERNHART, G. **Pullout of steel fibres from a refractory castable: experiment and modelling**. Mechanics of Materials 37 (2005) 427–445.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª edição LTC Editora, 2008.

CARDOSO, F.A; INNOCENTINI, M.D.M; MIRANDA, M.F.S; VALENZUELA, F.A.O; PANDOLFELLI, V.C. **Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables.** Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 797–802.

CARRETERO,M.I.;DONDI,M.;FABBRI,B.;RAIMONDO,M.**The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous iliticchloritic clays.** Applied Clay Science, 20 (2002),301.

CHEN, C.Y; LAN,G.S;TUAN,W.H. **Preparations of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina.**Journal of the European Ceramic Society, Taiwan, 20 (2000) 2519-2525.

CIESLAK, M.J; GRZYBOWSKI, T.A. **Análise Experimental Comparativa entre Concretos de Pós Reativos Dosados pelos Modelos de Alfred e Andreasen.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Tecnologia em Concreto da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** Tese Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.Rio de Janeiro. 2006.

DELLA,V.P.; KUHN,I; HOTZA,D. **Caracterização da cinza da casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica.** Revista Química Nova, v. 24, nº 6, 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de resíduos agroindustriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica.** Revista Cerâmica Industrial, p. 22-25, 2005.

DONDI, M; RAIMONDO,M; ZANELLI,C. **Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification.** Applied Clay Science 02911 (2014) 1-19.

DUARTE, A.K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários.**Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

DUTRA, R.P.S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos de cerâmica estrutural.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2007.

FOLLETO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL, U.L.; JAHN, S.L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz-** Revista Química Nova, Vol. 28, nº 6, pag. 1055-1060, 2005.

FREITAS, C.S.R.; PEREIRA, I.A.F.S.; PEREIRA, M.L.G.; SIMÕES, T.C.R.; FERREIRA, A.A. L. **Influência de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos.** Cerâmica Industrial, 14 (3) Maio/Junho, 2009.

GARCEZ, E. O. **Análise Teórico-Experimental do Comportamento de Concretos Reforçados com Fibras de Aço Submetidos a Cargas de Impacto.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.

GARCÍA-TEN, J; ORTS, M.J; SILVA, A.S.G. **Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition.** Ceramics International 36 (2010).

GOGOTSI, G.A **Fracture toughness of ceramics and ceramic composites.** Ceramics International 29 (2003) 777–784.

GU, Y; HENDERSON, R.J; CHANDLER, H.W. **Visualizing isostatic pressing of ceramic powders using finite element analysis.** Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 2265–2272

HENDERSON, R.J; CHANDLER, H.V; AKISANYAA, A.R; BARBERA, H; MORIARTY, B. **Finite element modelling of cold isostatic pressing.** Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1121-1128.

IRGA, Instituto Rio Grandense de Arroz. Safra 2014/2015 - **Produção por municípios**, 2014.

ISAAC, C.S; SALOMÃO, R; PANDOLFELLI, V.C. **Use of natural fibers to speed up the drying step of refractory castables.** Cerâmica 50 (2004) 109-114.

KANEL, et al. **Search for conditions of compressive fracture of hard brittle ceramics at impact loading.** International Journal of Plasticity 25 (2009) 649–670

LI, A; ZHANG, H; YANG, H. **Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory.** Ceramics International 2014.

LIOU, T. H. **Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk.** Materials Science and Engineering, v. A364, n.1-2 p. 313-323, 2004.

MARANGON, E. **Desenvolvimento E Caracterização de Concretos Auto-Adensáveis Reforçados com Fibras de Aço.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

MARANGON, E. **Caracterização Material e Estrutural de concretos autoadensáveis reforçados com fibras de aço.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.

MATSINHE, J.V. **Formulação De Materiais Vitreos A Partir De Cinza Pesada Resultante Da Queima De Carvão Mineral: Efeito De Fundentes.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2012.

MELCHIADES, F.G;PRACIDELLI,S. **Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha.** Revista Cerâmica Industrial, São Carlos. 02 (01/02) Janeiro /Abril,1997.

MEHTA, P.K.; **Rice husk ash: a unique supplementary cementing material.** Ottawa: canada centre for Mineral and energy Technology. p 407-431 (advances and concrete tecnology) 1992.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Ibracon, 2008.

MEDEIROS, J. **Refratários de elevada tenacidade para uso em aplicações críticas na indústria do refino de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

MURRAY, H.H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview.** Applied Clay Science 17 (2001) 207–221.

NJOYA, D; HAJJAJI, M; NJOPWOUO, D. **Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material**. Applied Clay Science 65–66 (2012) 106–113.

OLIVEIRA, I.R de; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; **Dispersão e empacotamento das partículas**. São Paulo: Ed. Fazendo Arte, 2000. 224 p.

OLIVEIRA, B.F; SILVA, M.A; FREITAS,M.S. **Secagem de materiais cerâmicos**. Trabalho de graduação. Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes, 2010.

OZYURT, N; MASON, T. O; SHAH, S. P. **“Correlation of fiber dispersion, rheology and mechanical performance of FRCs”**, Cement and Concrete Composites, v.29, Issue 2, pp. 70-79, 2007.

PABST, W; GREGOROVÁ, E. **Elastic properties of silica polymorphs – a review**. Ceramics - Silikaty 57 (2013).

PABST, W; GREGOROVÁ, E; KUTZENDÖRFER, J. **Elastic anomalies in tridymite and cristobalite based silica materials**. Ceramics International 40 (2014) 4207–4211.

PAGLIARI, L; DAPIAGGI, M; PAVESE, A; FRANCESCON,F. **A kinetic study of the quartz – cristobalite phase transition**. Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 3403–3410.

PANDOLFELLI, V.C;MAGLIANO,M.V.M. **Characteristics of colloidal sílica and its effects on refractory castables**. Cerâmica 56, São Carlos, (2010a)141-147.

PANDOLFELLI, V.C;MAGLIANO,M.V.M. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão**. Cerâmica 56, São Carlos, (2010b) 368-375.

PASA, V.F. **Análise do Comportamento de Estruturas de concreto Reforçado com Fibras de aço via Método dos Elementos Finitos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

PEMBERTON, S.R; et al. **The fracture energy of metal fibre reinforced ceramic composites (MFCs)**. Composites Science and Technology 71 (2011) 266–275.

PEREIRA, R.; TORRES,A.A.;AKIYOSHI,M.M.; PANDOLFELLI,V.C. **Avaliação das taxas de aquecimento em materiais refratários: comparação entre simulações físicas e cálculos computacionais**. Revista cerâmica, 48 (306), 2002.

PINTO GÓIS,F.A. **AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE CONCRETO FLUIDO REFORÇADO COM FIBRAS DE AÇO: Influência do fator de forma e da fração volumétrica das fibras nas propriedades mecânicas do concreto**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2010.

POUEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.Porto Alegre, 2006.

PRUDÊNCIO Jr, L.R.; SANTOS,S.;DAFICO,D.A. **Utilização de resíduos na construção Habitacional**. Coletânea Habitare – vol 4, Rocha,J.C.& John, V.M. Porto Alegre, 2003.

RAMBO,D.A.S. **Concretos Autoadensáveis Reforçados com Fibras de Aço Híbridas: Aspectos Materiais e Estruturais**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.2012.

RIBEIRO,C.G, et al. **Estudo sobre a influência da Matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila**.Cerâmica Industrial 9 (3), Portugal, Maio/Junho 2004.

RIBEIRO, M.J; FERREIRA, J.M; LABRINCHA, J.A **Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion**. Ceramics International 31 (2005) 515–519.

RIBEIRO,S; RODRIGUES,J.A. **The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables**. Ceramics International 36 (2010) 263–274.

SADIK,C.; EL AMRANI, I.E.;ALBIZANE,A. **Recent advances in sílica-alumina refractory: A review**. Journal of Asian Societies, 2014.

SCHACHT, C.A. **Refractories Handbook**, New York, Marcel Dekker, Inc.,2004.

SCHMITT, N; BURR, A; BERTHAUD, Y; POIRIER, J. **Micromechanics applied to the thermal shock behavior**. *Mechanics of Materials* 34 (2002) 725–747

SCHNEIDER, H; SCHREUER, J; HILDMANN, B. **Structure and properties of mullite—A review**. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 329–344.

SILVA, E.J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira. 2009.

SILVA, P,R. **Influência de Adições Mineraiis e Aditivo Impermeabilizante Interno no Desempenho de Telhas Protendidas Pré-Fabricadas em Concreto**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

SOBROSA, F. Z. **Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição da sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa. Alegrete, 2014.

SOUZA, M.F., YAMAMOTO, J. **Mullita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz**. *Cerâmica*, v. 45, n. 291, p. 34-37, 1999.

SOUZA, M. F., BATISTA, P.S., REGIANI, I., LIBORIO, L. B. J., SOUZA, F. P. D. **Rice hull-derived sílica: applications in portland cement and mullite whiskers**. *Materials Research*, v. 3, n. 2, p. 25-30, 2000.

SU, H; XU, J; REN, W. **Mechanical properties of ceramic fiber-reinforced concrete under quasi-static and dynamic compression**. *Materials and Design* 57 (2014) 426–434

TRINDADE, E. C. **Corrosão acelerada por imersão modificada (ensaio CAIM) de estruturas de concreto armado contendo cinza da casca do arroz e água na mandioca brava**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa. Alegrete, 2013.

VELASCO, R. V., **Concretos Auto-Adensáveis Reforçados com Elevadas Frações Volumétricas de Fibras de Aço: Propriedades Reológicas, Físicas,**

Mecânicas e Térmicas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

VIEIRA, S.C; RAMOS,A.S;VIEIRA,M.T. **Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes.** Ceramics International 33 (2007) 59–66.

VIEIRA, C.M.F; PINHEIRO,R.M. **Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication.** Cerâmica 57 (2011) 319-323.

YALÇIN, N., SEVINÇ, V. **Studies on silica obtained from rice husk.** Ceramics International, v. 27, n. 2, p. 219-224, 2001.

ANEXOS

ANEXO A - Características das fibras de aço



Strahlmittel abrasives
Stahlfasern steel fibres

Krampe GmbH & Co. - KG Pferdekamp 6-8 · D-59075 Hamm

Produktbeschreibung / Product Description

für / for
Stahlfaser / Steel Fibre

0,16 x 6 mm

Datum

Betreff **Werkstoff-Nr.: / Material-No.:** C82D / WN.: 1.0626
Normen / Standards: EN 10016-2
Oberfläche / Surface: vermessingt / brass

Chemische Zusammensetzung / Chemical Composition:

C	Si	Mn	P	S
0,80 - 0,85	0,10 - 0,30	0,50 - 0,80	≤ 0,035	≤ 0,035

(Massenanteil in % / Portion of mass in %)

Zugfestigkeit / Tensile Strength: > 2.200 N/mm²
Schmelzpunkt / Melting Point: - 1500 °C
Oxidationstemperatur / Oxidationtemperatue: ././ (zyklisches Aufheizen / heat-up cyclical)
 ././ (gleichförmiges Aufheizen / uniform temperature stress)

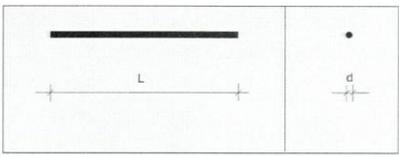
Fasergeometrie / Geometry of Fibre:

Länge / Length: L = (6 ± 1) mm

Durchmesser / Diameter: d = (0,16 ± 0,03) mm

Biegewinkel / Bending-Angle: min. 45°

Querschnitt / Cross Section: rund / round



Mindestens 80% der Fasern müssen die vorgeschriebenen Werte erreichen, ansonsten gilt das Los als schlecht und muß nicht angenommen werden. / At least 80% of fibres have to come up to the amount required, otherwise the unit must not be accepted.

Krampe
Strahltechnik
GmbH & Co. KG
 Pferdekamp 6-8
 D-59075 Hamm
 Postanschrift
 Postfach 41 10
 D-59039 Hamm

Telefon
 +49 (0)2381.977977
Telefax
 +49 (0)2381.977955

Internet
 www.krampe.com
E-Mail
 info@krampe.com

Mitglied im Verband
 deutscher
 Stahlfaser-

Zertifiziertes
Qualitäts-
management-
System

Geschäftsführer
Dipl.-Ing. Ulrich Krampe

Sitz der Gesellschaft
Amtsgericht Hamm
HRA 1534
Ust-Nr.: DE 125 236 685

phG: Willi Krampe
Strahltechnik GmbH
Sitz Hamm Amtsgericht
Hamm HRB 1233

Bankverbindungen
Commerzbank Hamm
BLZ 410 400 18
Konto 503 575 300

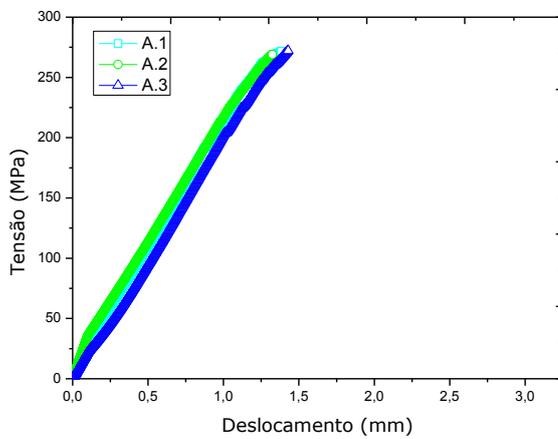
Volksbank Hamm
BLZ 410 601 20
Konto 4 750 300

Postgiro Dortmund
BLZ 440 100 46
Konto 198 599 467

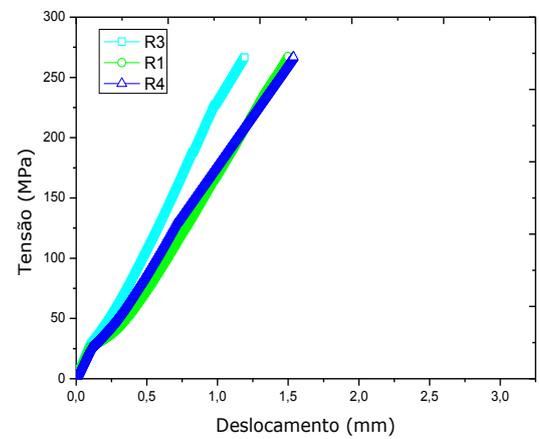
ANEXO B – Gráficos em triplicata

Neste anexo são apresentados os gráficos contendo as curvas individuais dos corpos de prova ensaiados à compressão, à tração direta e à flexão em três pontos.

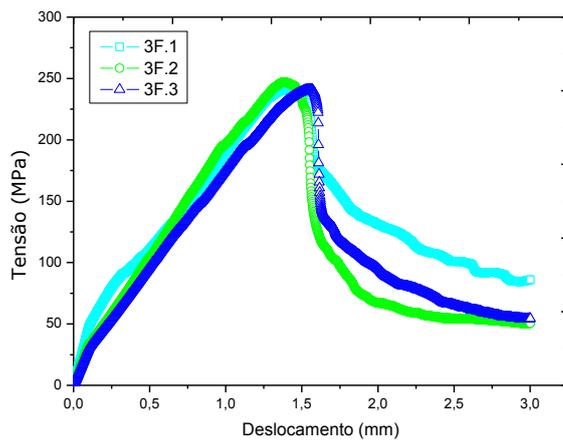
Figura 0.1 – Gráficos obtidos do ensaio resistência à compressão: (a) Argila caulim; (b) Referência (80% de argila caulim e 20% de sílica); (c) 3% de Fibra; (d) 6% de Fibra; (e) 9% de Fibra



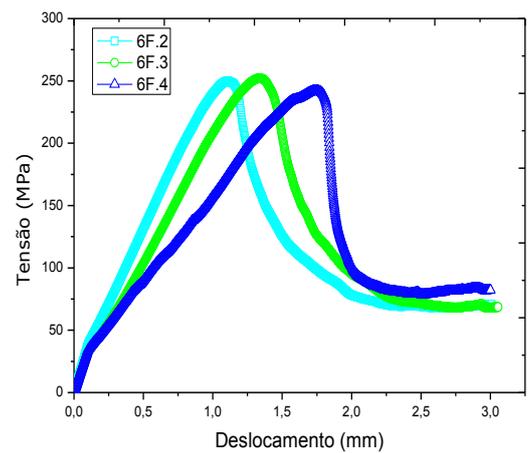
(a)



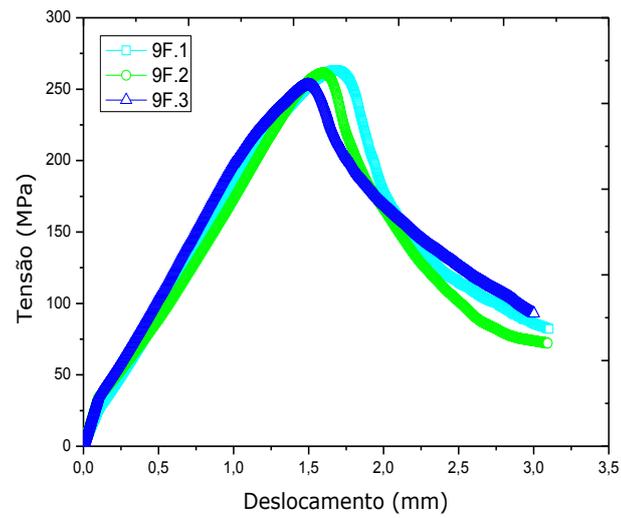
(b)



(c)



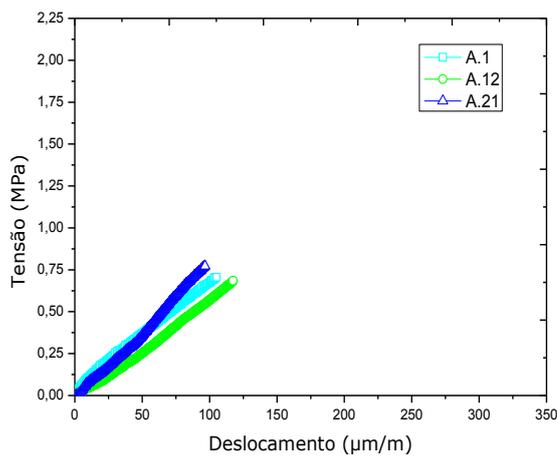
(d)



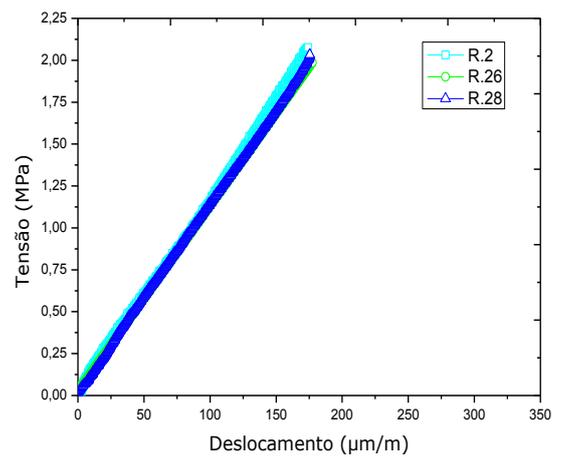
(e)

Fonte: Própria Autora

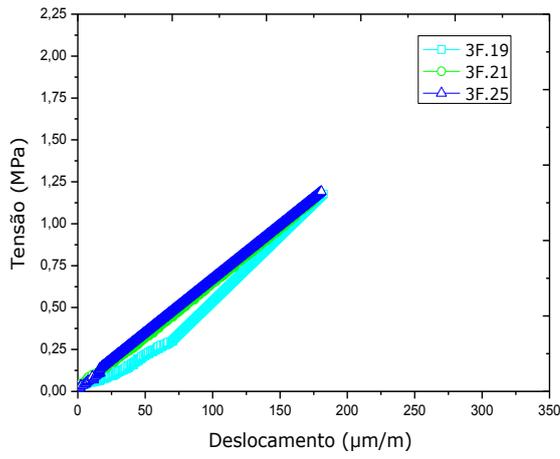
Figura 0.2 – Gráficos obtidos do ensaio de resistência à tração direta: (a) Argila caulim; (b) Referência (80% de argila caulim e 20% de sílica); (c) 3% de Fibra; (d) 6% de Fibra; (e) 9% de Fibra



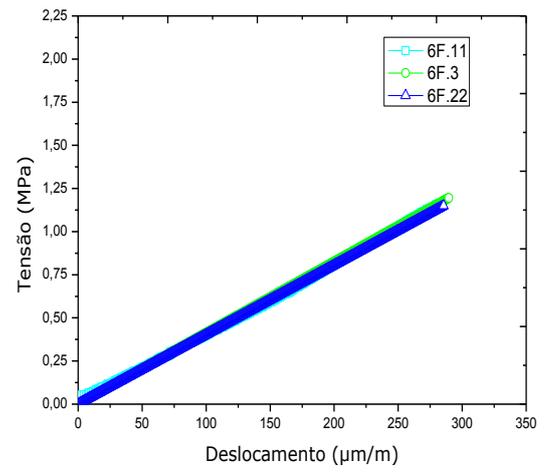
(a)



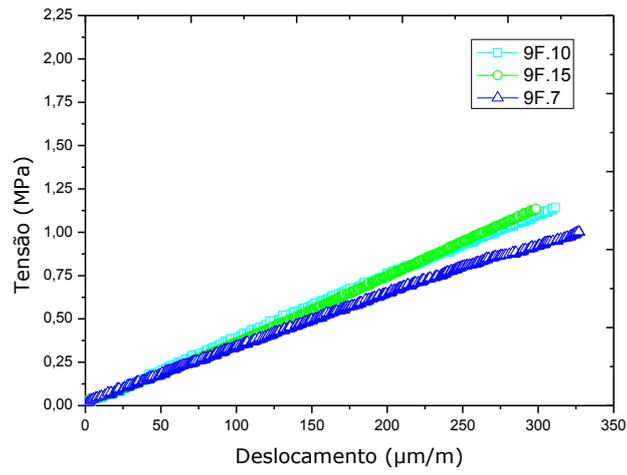
(b)



(c)



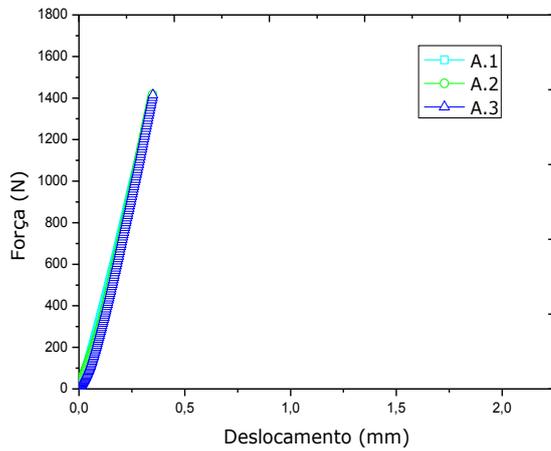
(d)



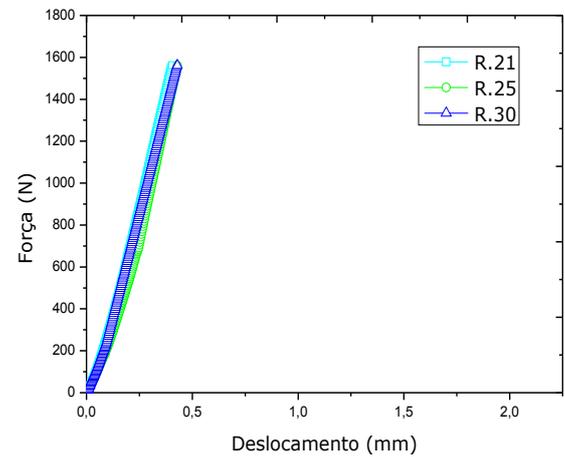
(e)

Fonte: Própria Autora

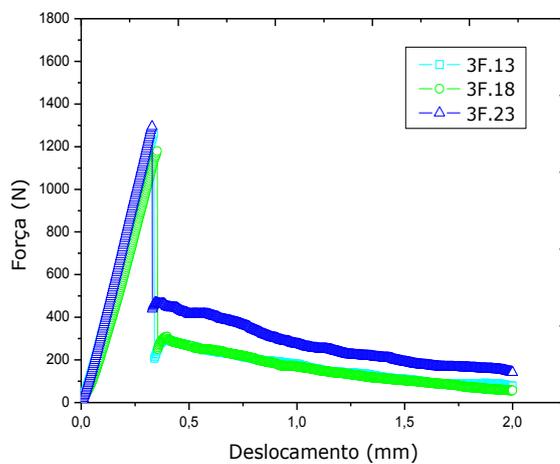
Figura 0.3 – Gráficos obtidos do ensaio de resistência à flexão em três pontos: (a) Argila caulim; (b) Referência (80% de argila caulim e 20% de sílica); (c) 3% de Fibra; (d) 6% de Fibra; (e) 9% de Fibra



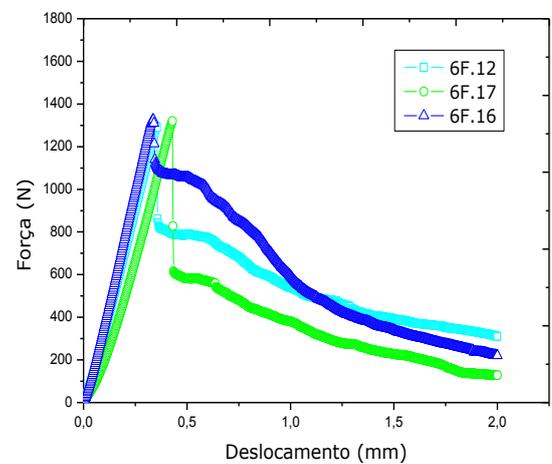
(a)



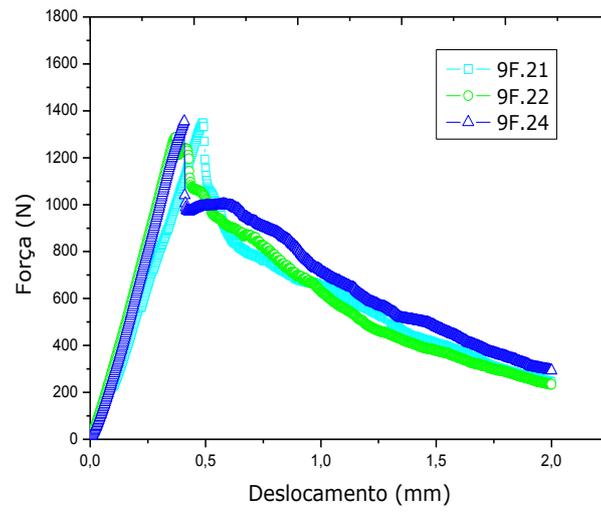
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Própria Autora

